

CURING AGENT, CURABLE COMPOSITION, COMPOSITION FOR OPTICAL MATERIAL, OPTICAL MATERIAL, METHOD FOR PRODUCING THE OPTICAL MATERIAL AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY AND LED MADE BY USING THE OPTICAL MATERIAL

Patent Number: JP2002317048
Publication date: 2002-10-31
Inventor(s): OUCHI KATSUYA; TSUMURA MANABU; TSUKAMOTO MICHINORI; SAKAMOTO HARUMI; YOKOYAMA KAZUNORI
Applicant(s): KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD
Requested Patent: JP2002317048
Application Number: JP20010376317 20011210
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G77/48; C08G81/00; C08K5/00; C08L83/14; C08L101/00; G02B1/04; G02F1/1333; H01L33/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curing agent, a curable composition or a composition for an optical material, capable of giving a cured material having excellent heat resistance, optical transparency and light resistance, an optical material and to provide a method for producing the optical material, a liquid crystal display and an LED using the optical material.

SOLUTION: The curing agent contains at least two SiH groups prepared by hydrosilylating an aliphatic organic compound (α 1) having at least two carbon-carbon double bonds each reactive with the SiH group, one to six vinyl group, a molecular weight of less than 900 and a viscosity of less than 1,000 poises with a linear and/or cyclic polyorganosiloxane (β 1) having at least two SiH groups or by hydrosilylating an organic compound (α 2) represented by formula (I) with a cyclic polyorganosiloxane (β 2) having at least two SiH groups.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-317048

(P2002-317048A)

(43) 公開日 平成14年10月31日 (2002. 10. 31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト ⁷ (参考)
C 0 8 G 77/48		C 0 8 G 77/48	2 H 0 9 0
81/00		81/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 3 1
C 0 8 L 83/14		C 0 8 L 83/14	4 J 0 3 5
101/00		101/00	5 F 0 4 1
審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 32 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-376317(P2001-376317)

(22) 出願日 平成13年12月10日 (2001. 12. 10)

(31) 優先権主張番号 特願2001-37225(P2001-37225)

(32) 優先日 平成13年2月14日 (2001. 2. 14)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2001-37226(P2001-37226)

(32) 優先日 平成13年2月14日 (2001. 2. 14)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 大内 克哉

大阪府摂津市島飼西5丁目5-35-505

(72) 発明者 津村 学

大阪府摂津市島飼西5丁目2-23浩然寮A
101

(72) 発明者 塚本 美智徳

大阪府茨木市奈良町15-25

(74) 代理人 100086586

弁理士 安富 康男 (外1名)

最終頁に続く

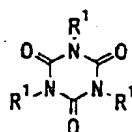
(54) 【発明の名称】 硬化剤、硬化性組成物、光学材料用組成物、光学材料、その製造方法、並びに、それを用いた液晶表示装置及びLED

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性、光学的透明性、耐光性に優れた硬化物を与え得る硬化剤、硬化性組成物又は光学材料用組成物；光学材料及びその製造方法；並びに、それを用いた液晶表示装置及びLEDを提供する。

【解決手段】 Si H基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を少なくとも2個有し、ビニル基を1~6個有し、分子量が900未満であり、粘度が1,000ポイズ未満である脂肪族系有機化合物 ($\alpha 1$) と、少なくとも2個のSi H基を有する鎖状及び/又は環状のポリオルガノシロキサン ($\beta 1$) を、ヒドロシリル化反応して得られる、少なくとも2個のSi H基を有する硬化剤、又は、式 (I)

【化1】



(1)

i H基を有する環状ポリオルガノシロキサン ($\beta 2$) を、ヒドロシリル化反応して得られる、少なくとも2個のSi H基を有する硬化剤。

で表される有機化合物 ($\alpha 2$) と、少なくとも2個のS

【特許請求の範囲】

【請求項1】 SiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個有する脂肪族系有機化合物であって、ビニル基を1分子中に1~6個有し、分子量が900未満であり、かつ、粘度が1,000ポイズ未満である有機化合物(α1)と、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する鎖状及び/又は環状のポリオルガノシロキサン(β1)を、ヒドロシリル化反応して得ることができる、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有することを特徴とする硬化剤。

【請求項2】 下記一般式(1)

【化1】



(式中R¹は炭素数1~50の一価の有機基を表し、それぞれのR¹は異なっても同一であってもよい。)で表される有機化合物(α2)と、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する環状ポリオルガノシロキサン(β2)を、ヒドロシリル化反応して得ることができる、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有することを特徴とする硬化剤。

【請求項3】 SiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個有する有機化合物(A)、請求項1記載の硬化剤(B1)及びヒドロシリル化触媒(C)、を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項4】 SiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個有する有機化合物(A)、請求項2記載の硬化剤(B2)及びヒドロシリル化触媒(C)、を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項5】 (A)成分が、下記一般式(1)

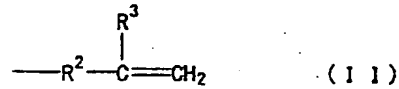
【化2】



(式中R¹は炭素数1~50の一価の有機基を表し、それぞれのR¹は異なっても同一であってもよい。)で表される有機化合物である請求項3又は4記載の硬化性組成物。

【請求項6】 (A)成分を表す一般式(1)における3つのR¹のうち少なくとも2つが、下記一般式(1)

【化3】



(式中R²は直接結合又は炭素数1~48の二価の有機基を表し、R³は水素原子又はメチル基を表す。複数のR²及びR³が存在する場合、それぞれ異なっても同一であってもよい。)で表される基である請求項5記載の硬化性組成物。

【請求項7】 (A)成分を表す一般式(1)における3つのR¹のうち少なくとも2つがアリル基である請求項5記載の硬化性組成物。

【請求項8】 (A)成分が、SiH基との反応性を有するビニル基を1分子中に少なくとも1個有する有機化合物である請求項3又は4記載の硬化性組成物。

【請求項9】 (A)成分が、SiH基との反応性を有するアリル基を1分子中に少なくとも1個有する有機化合物である請求項3又は4記載の硬化性組成物。

【請求項10】 (A)成分が、ビニル基を1分子中に1~6個有し、分子量が900未満であり、かつ、粘度が1,000ポイズ未満である有機化合物である請求項3又は4記載の硬化性組成物。

【請求項11】 (A)成分が、ポリブタジエン、ビニルシクロヘキセン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、ジビニルビフェニル、ビスフェノールAジアリルエーテル、トリアリルイソシアヌレート及びトリビニルシクロヘキサンからなる群より選択される少なくとも1つの化合物である請求項3又は4記載の硬化性組成物。

【請求項12】 請求項3乃至11のいずれか一項に記載の硬化性組成物からなる光学材料用組成物。

【請求項13】 光学材料が液晶用フィルムである請求項12記載の光学材料用組成物。

【請求項14】 光学材料が液晶用プラスチックセルである請求項12記載の光学材料用組成物。

【請求項15】 光学材料がLEDの封止材である請求項12記載の光学材料用組成物。

【請求項16】 請求項12乃至15のいずれか一項に記載の光学材料用組成物を硬化させて得られる光学材料。

【請求項17】 請求項12乃至15のいずれか一項に記載の光学材料用組成物をあらかじめ混合し、組成物中のSiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合とSiH基の一部又は全部を反応させることを特徴とする、請求項16記載の光学材料を製造する方法。

【請求項18】 請求項16記載の光学材料を含む液晶表示装置。

【請求項19】 請求項16記載の光学材料を含むLED。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】本発明は硬化性組成物に関するものであり、更に詳しくは、耐熱性、光学的透明性、耐光性に優れた硬化物を与え得る硬化剤、硬化性組成物又は光学材料用組成物；光学材料及びその製造方法；並びに、それを用いた液晶表示装置及びLEDに関するものである。

【0002】

【従来の技術】液晶表示装置用をはじめとする光学材料としては、複屈折率が低く、光弾性係数が小さく、光学的透明性の高い材料が使用される。また、液晶表示装置用等の材料の場合には、製造プロセス上使用する材料には高い耐熱性が必要である。こういった要求を満足する材料として従来ガラス等が使用されてきた。

【0003】液晶表示装置用をはじめとする光学材料は薄いフィルム状又は細いチューブやロッド状で多く使用されるが、近年の市場要求に従い、より薄いフィルム状、又は、より細いチューブ若しくはロッド状での使用が必要になってきている。しかし、従来使用されてきたガラスは強度的に脆い性質を有しているため、使用範囲に限界が生じてきている。

【0004】強靱性のある材料としては高分子材料があるが、例えば熱可塑性樹脂の場合は、一般に高い耐熱性を発現させるために芳香族骨格を導入すると、複屈折率が高くなり光弾性係数が大きくなるため、高い耐熱性と光学的性能の両立が困難である。また熱硬化性樹脂の場合は、従来知られている熱硬化性樹脂は一般に着色しており、光学材料用途には向かない。更に、一般に極性を有しており光学的性能発現にも不利である。

【0005】従来、炭素-炭素二重結合を含有する化合物と、SiH基を含有する化合物と、ヒドロシリル化触媒とからなる硬化性組成物が提案されている（例えば、特開平3-277645号公報、特開平7-3030号公報、特開平9-302095号公報、特開平5-295270号公報、特開平7-62103号公報）。これらは炭素-炭素二重結合とSiH基との反応により架橋することに由来する優れた物理的、熱的、電気的性質を示すものであった。しかし、光学的透明性の観点ではいずれも十分ではないことから、例えば光学材料用途等への使用には不適であることから工業的価値には制限があった。

【0006】また、トリアリルイソシアヌレート成分として含有する硬化性組成物も提案されている（例えば、特開昭50-100号公報、特開平09-291214号公報）。このうち、特開昭50-100号公報に記載の硬化性組成物は得られる硬化物のガラス転移温度が低く、耐熱性の観点で十分でない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、耐熱性、光学的透明性、耐光性に優れた硬化物を与え得る硬化剤、硬化性組成物又は光学材料用組成物；光

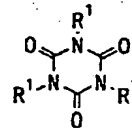
学材料及びその製造方法；並びに、それを用いた液晶表示装置及びLEDを提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、SiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個有する脂肪族系有機化合物であって、ビニル基を1分子中に1~6個有し、分子量が900未満であり、かつ、粘度が1,000ポイズ未満である有機化合物(α1)と、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する鎖状及び/又は環状のポリオルガノシロキサン(β1)を、ヒドロシリル化反応して得ることができる、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する硬化剤(以下、硬化剤(B1)ともいう)である。また本発明は、下記一般式(1)

【0009】

【化4】

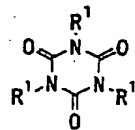


(1)

【0010】(式中R¹は炭素数1~50の一価の有機基を表し、それぞれのR¹は異なっても同一であってもよい。)で表される有機化合物(α2)と、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する環状ポリオルガノシロキサン(β2)を、ヒドロシリル化反応して得ることができる、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する硬化剤(以下、硬化剤(B2)ともいう)である。さらに本発明は、SiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個有する有機化合物(A)、硬化剤(B1)及び/又は硬化剤(B2)、並びにヒドロシリル化触媒(C)、を含有する硬化性組成物である。上記(A)成分は、下記一般式(1)

【0011】

【化5】

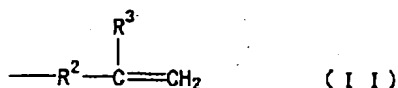


(1)

【0012】(式中R¹は炭素数1~50の一価の有機基を表し、それぞれのR¹は異なっても同一であってもよい。)で表される有機化合物であることが好ましい。さらに、上記(A)成分を表す上記一般式(1)における3つのR¹のうち少なくとも2つは、下記一般式(11)

【0013】

【化6】



【0014】(式中R²は直接結合又は炭素数1～48の二価の有機基を表し、R³は水素原子又はメチル基を表す。複数のR²及びR³が存在する場合、それぞれ異なっている場合であっても同一であってもよい。)で表される基であることが好ましい。上記(A)成分を表す一般式(I)における3つのR¹のうち少なくとも2つはアリル基であることが好ましい。上記(A)成分は、SiH基との反応性を有するビニル基を1分子中に少なくとも1個有する有機化合物であることが好ましい。

【0015】上記(A)成分は、SiH基との反応性を有するアリル基を1分子中に少なくとも1個有する有機化合物であることが好ましい。上記(A)成分は、ビニル基を1分子中に1～6個有し、分子量が900未満であり、かつ、粘度が1,000ポイズ未満である有機化合物であることが好ましい。

【0016】上記(A)成分は、ポリブタジエン、ビニルシクロヘキセン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、ジビニルビフェニル、ビスフェノールAジアリルエーテル、トリアリルイソシアヌレート及びトリビニルシクロヘキサンからなる群より選択される少なくとも1つの化合物であることが好ましい。また本発明は、上記硬化性組成物からなる光学材料用組成物である。

【0017】さらに本発明は、上記光学材料用組成物を硬化させて得られる光学材料である。上記光学材料は、液晶用フィルム、液晶用プラスチックセル、又は、LEDの封止材であることが好ましい。また本発明は、上記光学材料用組成物をあらかじめ混合し、組成物中のSiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合とSiH基の一部又は全部を反応させることからなる、上記光学材料を製造する方法である。また本発明は、上記光学材料を含む液晶表示装置又はLEDである。

【0018】以下、本発明を詳細に説明する。

(α1)成分について

(α1)成分は、SiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個有する脂肪族系有機化合物であって、ビニル基を1分子中に1～6個有していること、分子量が900未満であること、粘度が1,000ポイズ未満であることを満たす脂肪族系有機化合物であれば特に制限なく使用することができる。

【0019】(α1)成分は、その反応性及び貯蔵安定性のバランスから、1分子中にビニル基を1～6個有している化合物であり、このうち、ビニル基を2個以上有している化合物、又は、ビニル基を4個以下有している化合物が好ましい。なお、ビニル基はCH₂=CH-で表される1価の基であり、このビニル基がSiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合に相当する場合もあるし、相当しない場合もある。

【0020】(α1)成分は、その取り扱い性の点及び硬化物の耐熱性、電気的性質の観点から、分子量が900未満、好ましくは700未満、更に好ましくは500未満の化合物である。

【0021】また(α1)成分は、その取り扱い性、加工性の観点から粘度が1,000ポイズ未満、好ましくは300ポイズ未満、更に好ましくは30ポイズ未満の化合物である。(α1)成分の粘度は23℃における粘度であり、E型粘度計(東京計器社製他)で測定することができる。この場合、測定用ローターとしては1'34' (48φ)のローターを用いて測定することができ、回転数としては0.5rpm、1rpm、2.5rpm、5rpm、10rpm、20rpm、50rpm、100rpmの回転数のうち測定値の読みが10～90となるような回転数を用いることができる。

【0022】(α1)成分において、その構造を骨格部分と、その骨格に共有結合によって(場合によっては2価以上の置換基を介して)結合しているかつSiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を有する基(アルケニル基)とに分けて表した場合、アルケニル基は分子内のどこに存在してもよい。

【0023】有機化合物である(α1)成分の骨格としては、脂肪族系のものであれば特に限定はなく有機重合体骨格又は有機単量体骨格を用いればよい。本明細書において、脂肪族系とは芳香族系有機化合物を除く意味で使用し、従って、脂環式化合物を含めるものとする。

【0024】有機重合体骨格の例としては、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリアリレート系、ポリカーボネート系、飽和炭化水素系、ポリアクリル酸エステル系、ポリアミド系、ポリイミド系の骨格を用いることができる。

【0025】また単量体骨格としては、例えば、脂肪族炭化水素系、脂環式系及びこれらの混合物が挙げられる。(A)成分のアルケニル基としてはSiH基との反応性を有するものであれば特に制限されないが、下記一般式(111)

【0026】

【化7】



【0027】(式中R⁴は水素原子又はメチル基を表す。この場合、それぞれのR⁴は同一であっても異なっている場合であってもよい。)で示されるアルケニル基が反応性の点から好適である。また、原料の入手の容易さからは、

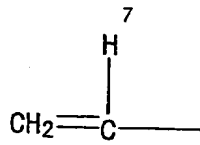
【0028】

【化8】

(5)

特開2002-317048

8

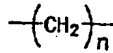
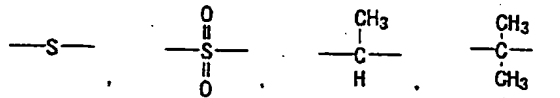
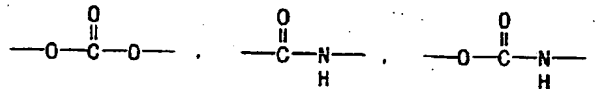
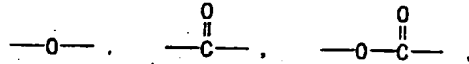


【0029】が特に好ましい。アルケニル基は2価以上の置換基を介して(A)成分の骨格部分に共有結合して*

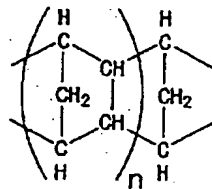
*いても良く、2価以上の置換基としては炭素数0~10の置換基であれば特に制限はない。これらの置換基の例としては、

【0030】

【化9】



(nは1~10の数を表す。)



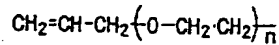
(nは0~4の数を表す。)

【0031】が挙げられる。また、これらの2価以上の置換基の2つ以上が共有結合によりつながって1つの2価以上の置換基を構成していてもよい。以上のような骨格部分に共有結合する基の例としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、アクリル基、メタクリル基、2-ヒドロキシ-3-(アリルオキシ)プロピル基、2-(ア

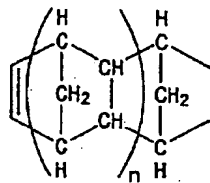
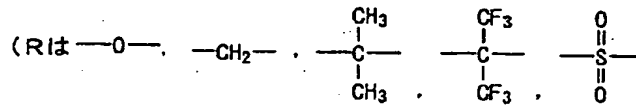
リルオキシ)エチル基、2,2-ビス(アリルオキシメチル)ブチル基、3-アリルオキシ-2,2-ビス(アリルオキシメチル)プロピル基、

【0032】

【化10】



(n は $5 \geq n \geq 2$ を満足する数を表す。)



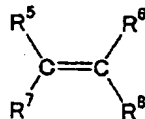
(n は0~4の数を表す。)

【0033】が挙げられる。(α1)成分としては、上記のように骨格部分とアルケニル基とに分けて表現しきたい、低分子量化合物も用いることができる。これらの低分子量化合物の具体例としては、ブタジエン、イソブレン、オクタジエン、デカジエン等の脂肪族鎖状ポリエン化合物系、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキセン等の置換脂肪族環状オレフィン化合物系、1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサン等の脂環式系等が挙げられる。

【0034】これらの(α1)成分のうち、デカジエン等の、α, ω-ジエン系化合物の場合は、硬化物が脆く、力学特性に劣り易くなるので好ましくない。また、(α1)成分としては、内部オレフィン構造を含まないものが好ましい。内部オレフィン構造を含む場合には、内部オレフィン構造がヒドロシリル硬化反応後にも未反応で残り易く、このために耐光劣化性が低くなりやすい。この場合、内部オレフィン構造とは、

【0035】

【化11】



【0036】において、 R^5 、 R^6 のいずれか一方又は両方が水素原子ではない置換基であり、かつ R^7 、 R^8 のいずれか一方又は両方が水素原子ではない置換基である構造をいう。

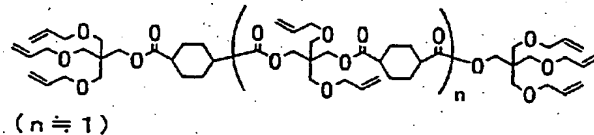
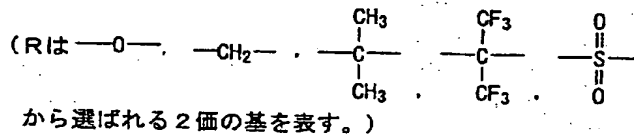
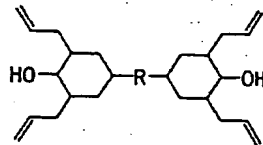
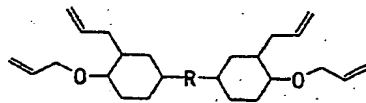
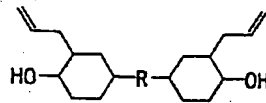
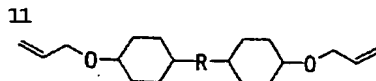
【0037】上記した(α1)成分としては、耐熱性をより向上し得るという観点から、SiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を(α1)成分1gあたり0.001モル以上含有するものであればよいが、更に、1gあたり0.005モル以上含有するものが好ましく、0.008モル以上含有するものが特に好ましい。

【0038】具体的な例としては、ブタジエン、イソブレン、ビニルシクロヘキセン、デカジエン、ジアリルフタレート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、及びそれらのオリゴマー、1, 2-ポリブタジエン(1, 2比率10~100%のもの、好ましくは1, 2比率50~100%のもの)、

【0039】

【化12】

(7)



【0040】等が挙げられる。(α1)成分に含まれている、SiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合の数は1分子当たり少なくとも2個あればよいが、耐熱性をより向上し得るという観点から、2を越えることが好ましく、3個以上であることがより好ましく、4個以上であることが特に好ましい。(α1)成分に含まれている、SiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合の数が1分子内当たり1個以下の場合、(β)成分と反応してもグラフト構造となるのみで架橋構造とならない。

【0041】また、(β)成分との反応性を更に高めるために、(α1)成分の有機化合物中の、SiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合のうちの少なくとも1個はアリル基であることが好ましく、少なくとも2個がアリル基であることが更に好ましい。

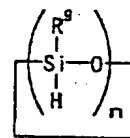
【0042】また、その工業的入手性の容易さ、(β)成分との反応性、硬化物の耐熱性、透明性等の観点から、好ましい(α1)成分の具体例として1, 2-ポリブタジエン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのジアリルエーテル、4-ビニルシクロヘキセン、シクロペンタジエン又は1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサンを挙げることができる。

【0043】(β1)成分について

次に、(β1)成分について説明する。本発明の(β1)成分である、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する鎖状及び/又は環状のポリオルガノシロキサンは特に限定されるものではないが、(α1)成分との相溶性が良いという観点から、下記一般式(IV)

【0044】

【化13】



(IV)

【0045】(式中、R^aは炭素数1~6の有機基を表し、nは3~10の数を表す。)で表される、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する環状ポリオルガノシロキサンが好ましい。なお、一般式(IV)で表される化合物中の置換基R^aは、C、H、Oから構成されるものであることが好ましく、炭化水素基であることがより好ましい。また入手容易性等から、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンであることが、更に好ましい。上記したような各種(β1)成分は単独も

しくは2種以上のものを混合して用いることが可能である。

【0046】(α1)成分と(β1)成分の反応について

上記したような(α1)成分と(β1)成分の混合比率は、特に限定されないが、得られる(β1)成分と

(A)成分とのヒドロシリル化による硬化物の強度を考えた場合、(β1)成分のSiH基が多い方が好ましいため、一般に前記(α1)成分中のSiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合の数(X)と、前記(β1)成分中のSiH基の数(Y)との比が、 $5 \geq Y/X \geq 1$ であることが好ましく、 $3.5 \geq Y/X \geq 2$ が更に好ましい。

【0047】次に(α1)成分と(β1)成分をヒドロシリル化反応させる際の触媒としては、次のようなものを用いることができる。例えば、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体(例えば、 $Pt(CH_2=CH_2)_2(PPh_3)_2$ 、 $Pt(CH_2=CH_2)_2Cl_2$)、白金-ビニルシロキサン錯体(例えば、 $Pt(ViMe_2SiOSiMe_2Vi)_n$ 、 $Pt[(MeViSiO)_4]_n$)、白金-ホスフィン錯体(例えば、 $Pt(PPh_3)_4$ 、 $Pt(PBu_3)_4$)、白金-ホスファイト錯体(例えば、 $Pt[P(OPh)_3]_4$ 、 $Pt[P(OBu)_3]_4$) (式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは、整数を示す。) 、ジカルボニルジクロロ白金、カールシュテット(Karstedt)触媒、また、アシュビー(Ashby)の米国特許第3159601号及び3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、ならびにラモロー(Lamoreaux)の米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコール触媒が挙げられる。更に、モディック(Modic)の米国特許第3516946号明細書中に記載された塩化白金-オレフィン複合体も本発明において有用である。

【0048】また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $RhCl(PPh)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 $RhAl_2O_3$ 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 、

1、等が挙げられる。これらの中では、触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体等が好ましい。また、これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

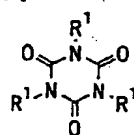
【0049】触媒の添加量は特に限定されないが、十分な硬化性を有し、かつ硬化性組成物のコストを比較的低く抑えるために、SiH基1モルに対して、 $10^{-1} \sim 10^{-6}$ モルの範囲が好ましく、より好ましくは、 $10^{-2} \sim 10^{-6}$ モルの範囲である。

【0050】(α2)成分について

(α2)成分は、下記一般式(1)

【0051】

【化14】



(1)

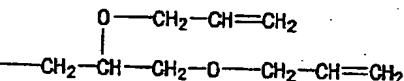
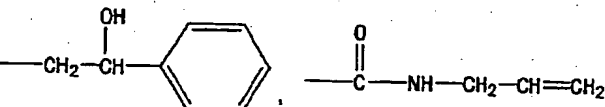
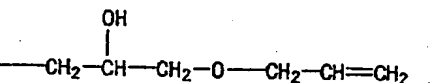
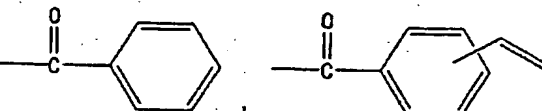
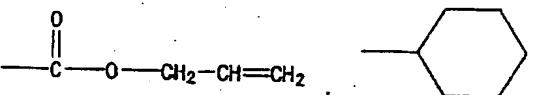
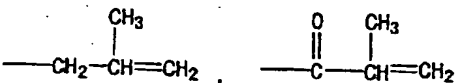
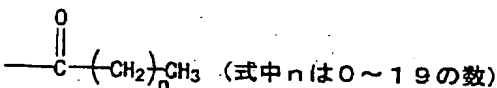
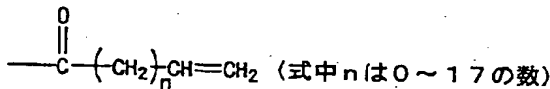
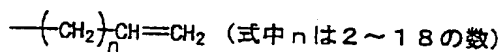
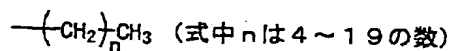
【0052】(式中 R^1 は炭素数1~50の一価の有機基を表し、それぞれの R^1 は異なっても同一であってもよい。)で表される有機化合物であれば特に制限なく用いることができる。この有機化合物はSiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を一分子中に少なくとも2個有する化合物であることが好ましい。

【0053】上記のような有機化合物としては、ガス透過性やはじきの問題がないという観点からは、ポリシロキサン-有機ブロックコポリマーやポリシロキサン-有機グラフトコポリマーのようなシロキサン単位(Si-O-Si)を含むものではなく、構成元素としてC、H、N、O、S、ハロゲンのみを含む骨格であることが好ましい。

【0054】上記一般式(1)の R^1 としては、得られる硬化物の耐熱性がより高くなりうるという観点からは、炭素数1~20の一価の有機基であることが好ましく、炭素数1~10の一価の有機基であることがより好ましく、炭素数1~4の一価の有機基であることが更に好ましい。これらの好ましい R^1 の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、ビニル基、アリル基、グリシジル基、

【0055】

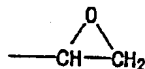
【化15】



【0056】等が挙げられる。上記一般式(I)のR'としては、得られる硬化物の各種材料との接着性が良好になりうるという観点からは、3つのR'のうち少なくとも1つがエポキシ基を一つ以上含む炭素数1~50の一価の有機基であることが好ましく、

【0057】

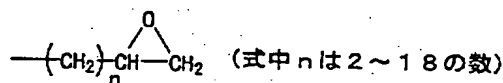
【化16】



【0058】で表されるエポキシ基を1個以上含む炭素数1~50の一価の有機基であることがより好ましい。これらの好ましいR'の例としては、グリシジル基、

【0059】

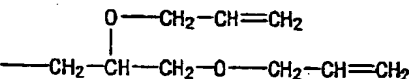
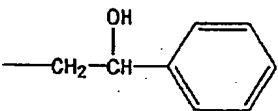
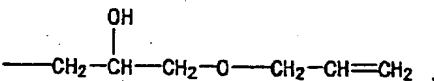
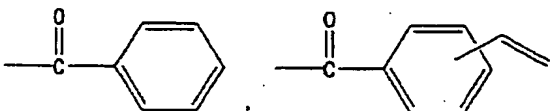
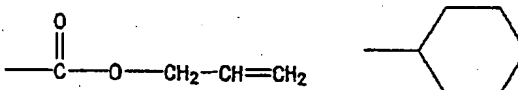
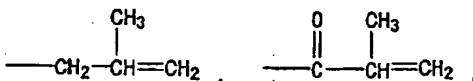
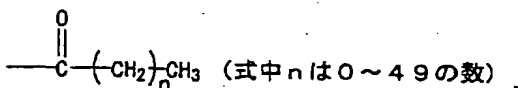
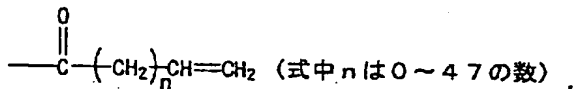
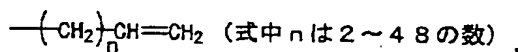
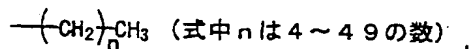
【化17】



【0060】等が挙げられる。上記一般式(I)のR'としては、得られる硬化物の化学的な熱安定性が良好になりうるという観点からは、2個以下の酸素原子を含みかつ構成元素としてC、H、Oのみを含む炭素数1~50の一価の有機基であることが好ましく、炭素数1~50の一価の炭化水素基であることがより好ましい。これらの好ましいR'の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、ビニル基、アリル基、グリシジル基、

【0061】

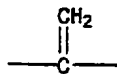
【化18】



【0062】等が挙げられる。上記一般式(Ⅰ)のR¹としては、反応性が良好になるという観点からは、3つのR¹のうち少なくとも1つが

【0063】

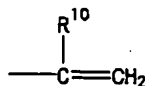
【化19】



【0064】で表される基を1個以上含む炭素数1~5 40
0の一価の有機基であることが好ましく、

【0065】

【化20】

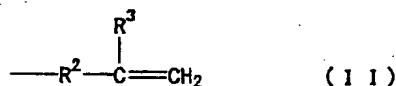


【0066】(式中R¹⁰は水素原子又はメチル基を表す。)で表される基を1個以上含む炭素数1~50の一価の有機基であることが好ましく、直接結合又は炭素数1~4の二価の有機基であることが更に好ましい。これらの好ましいR²の例としては、

のR¹のうち少なくとも2つが、下記一般式(ⅠⅠ)

【0067】

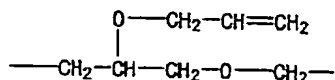
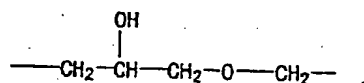
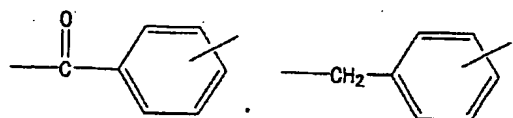
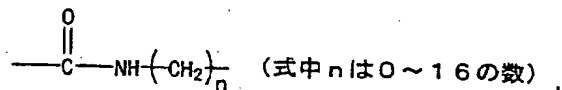
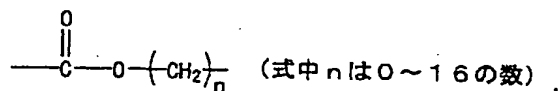
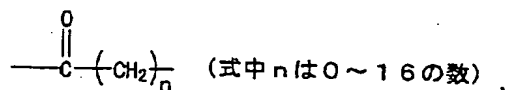
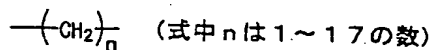
【化21】



【0068】(式中R²は直接結合又は炭素数1~48の二価の有機基を表し、R³は水素原子又はメチル基を表す。複数のR²及びR³が存在する場合、それぞれ異なっても同一であってもよい。)で表される基であることがさらに好ましい。上記一般式(ⅠⅠ)のR²は、直接結合又は炭素数1~48の二価の有機基であるが、得られる硬化物の耐熱性がより高くなりうるという観点からは、直接結合又は炭素数1~20の二価の有機基であることが好ましく、直接結合又は炭素数1~10の二価の有機基であることがより好ましく、直接結合又は炭素数1~4の二価の有機基であることが更に好ましい。これらの好ましいR²の例としては、

【0069】

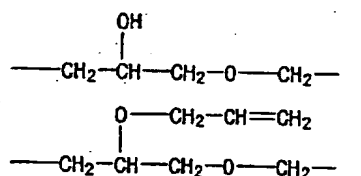
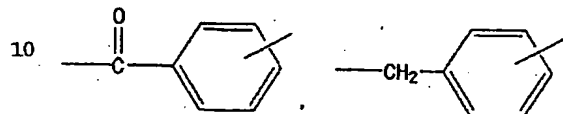
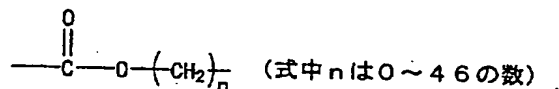
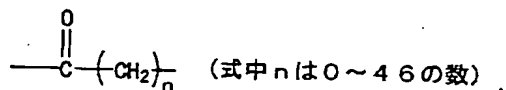
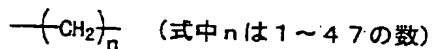
【化22】



【0070】等が挙げられる。上記一般式(I I)のR²としては、得られる硬化物の化学的な熱安定性が良好になりうるといふ観点からは、直接結合又は2つ以下の酸素原子を含みかつ構成元素としてC、H、Oのみを含む炭素数1~48の二価の有機基であることが好ましく、直接結合又は炭素数1~48の二価の炭化水素基であることがより好ましい。これらの好ましいR²の例としては、

【0071】

【化23】



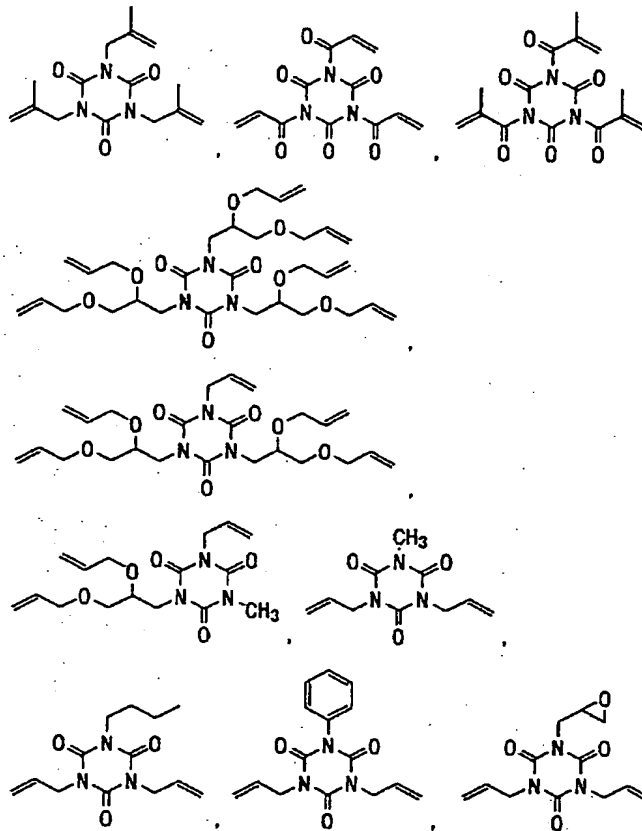
【0072】が挙げられる。上記一般式(I I)のR³は、水素原子又はメチル基であるが、反応性が良好であるという観点からは、水素原子が好ましい。ただし、上記のような一般式(I)で表される有機化合物の好ましい例においても、SiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個有することは必要である。耐熱性をより向上し得るといふ観点からは、SiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に3個以上有する有機化合物であることがより好ましい。

【0073】上記一般式(I)で表される有機化合物としては、他の成分との均一な混合、及び良好な作業性を得るためには100℃以下の温度において流動性があるものが好ましい。分子量は特に制約はないが、50~100,000のもの好適に使用できる。分子量が100,000を超えると一般に原料が高粘度となり作業性に劣るとともに、炭素-炭素二重結合とSiH基との反応による架橋の効果が発現し難い。

【0074】以上のような一般式(I)で表される有機化合物の好ましい具体例としては、トリアリルイソシアヌレート、

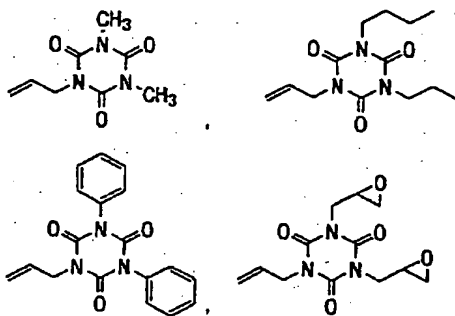
40 【0075】

【化24】

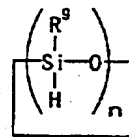


【0076】

【化25】



30



(IV)

【0077】等が挙げられる。上記したような一般式 (I) で表される有機化合物は単独又は2種以上のものを混合して用いることが可能である。

【0078】(β2)成分について

次に、(β2)成分について説明する。本発明の(β2)成分である、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する環状ポリオルガノシロキサンは特に限定されるものではないが、(α2)成分との相溶性が良いという観点から、下記一般式(IV)

【0079】

【化26】

【0080】(式中、R⁹は炭素数1～6の有機基を表し、nは3～10の数を表す。)で表される、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する環状ポリオルガノシロキサンが好ましい。なお、一般式(IV)で表される化合物中の置換基R⁹は、C、H、Oから構成されるものであることが好ましく、炭化水素基であることがより好ましい。また入手容易性等から、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンであることが、更に好ましい。上記したような各種(β2)成分は単独もしくは2種以上のものを混合して用いることが可能である。

【0081】(α2)成分と(β2)成分の反応について

上記したような(α2)成分と(β2)成分の混合比率は、特に限定されないが、得られる(B2)成分と(A)成分とのヒドロシリル化による硬化物の強度を考えた場合、(B2)成分のSiH基が多い方が好ましいため、一般に前記(α2)成分中のSiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合の数(X)と、前記(β

50

2) 成分中のSiH基の数(Y)との比が、 $5 \geq Y/X \geq 1$ であることが好ましく、 $3.5 \geq Y/X \geq 2$ が更に好ましい。

【0082】次に(α2)成分と(β2)成分をヒドロシリル化反応させる際の触媒としては、次のようなものを用いることができる。例えば、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体(例えば、 $Pt(CH_2=CH_2)_2(PPh_3)_2$ 、 $Pt(CH_2=CH_2)_2Cl_2$)、白金-ビニルシロキサン錯体(例えば、 $Pt(ViMe_2SiOSiMe_2Vi)_n$ 、 $Pt[(MeViSiO)_m]_n$)、白金-ホスフィン錯体(例えば、 $Pt(PPh_3)_4$ 、 $Pt(PBu_3)_4$)、白金-ホスファイト錯体(例えば、 $Pt[P(OPh)_3]_4$ 、 $Pt[P(OBu)_3]_4$) (式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは、整数を示す。) ジカルボニルジクロロ白金、カールシュテット(Karstedt)触媒、また、アシュビー(Ashby)の米国特許第3159601号及び3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、ならびにラモロー(Lamoreaux)の米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコール触媒が挙げられる。更に、モディック(Modic)の米国特許第3516946号明細書中に記載された塩化白金-オレフィン複合体も本発明において有用である。

【0083】また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 $RhAl_2O_3$ 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 、等が挙げられる。これらの中では、触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体等が好ましい。また、これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0084】触媒の添加量は特に限定されないが、十分な硬化性を有し、かつ硬化性組成物のコストを比較的低く抑えるために、SiH基1モルに対して、 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ モルの範囲が好ましく、より好ましくは、 $10^{-2} \sim 10^{-8}$ モルの範囲である。

【0085】硬化性組成物における(A)成分について本発明における(A)成分について説明する。(A)成分はSiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個有する有機系骨格からなる有機化合物である。有機系骨格としてはポリシロキサン-有機ブロックコポリマーやポリシロキサン-有機グラフトコポリマーのようなシロキサン単位(Si-O-Si)を含むものではなく、構成元素としてC、H、N、O、S、ハロゲンのみを含む骨格であることが好まし

い。シロキサン単位を含むものの場合は、ガス透過性やはじきの問題がある。

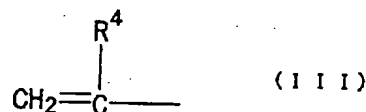
【0086】(A)成分において、その構造を骨格部分と、その骨格に共有結合によって(場合によっては2個以上の置換基を介して)結合しているかつSiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を有する基(アルケニル基)とに分けて表した場合、アルケニル基は分子内のどこに存在してもよい。

【0087】有機化合物である(A)成分の骨格としては、特に限定はなく有機重合体骨格又は有機単量体骨格を用いればよい。有機重合体骨格の例としては、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリアリレート系、ポリカーボネート系、飽和炭化水素系、ポリアクリル酸エステル系、ポリアミド系、フェノール-ホルムアルデヒド系(フェノール樹脂系)、ポリイミド系の骨格を用いることができる。

【0088】また単量体骨格としては例えばフェノール系、ビスフェノール系、ベンゼン、ナフタレン等の芳香族炭化水素系、脂肪族炭化水素系、及びこれらの混合物が挙げられる。(A)成分のアルケニル基としてはSiH基との反応性を有するものであれば特に制限されないが、下記一般式(III)

【0089】

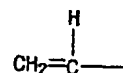
【化27】



【0090】(式中 R^4 は水素原子又はメチル基を表す。この場合、それぞれの R^4 は同一であっても異なってもよい。)で示されるアルケニル基が反応性の点から好適である。また、原料の入手の容易さからは、

【0091】

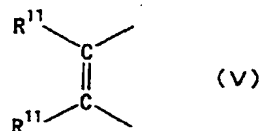
【化28】



【0092】が特に好ましい。(A)成分のアルケニル基としては、下記一般式(V)

【0093】

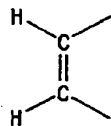
【化29】



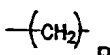
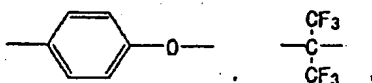
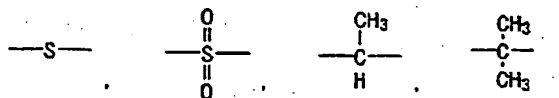
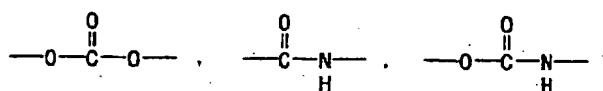
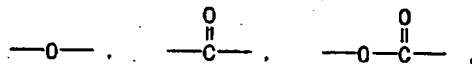
【0094】(式中 R^{11} は水素原子又はメチル基を表す。)で示されるアルケニル基が、硬化物の耐熱性が高いという点から好適である。また、原料の入手の容易さからは、

25.

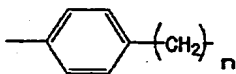
【0095】
【化30】



【0096】が特に好ましい。アルケニル基は2価以上*

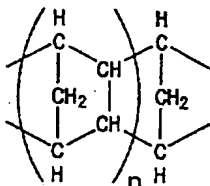


(nは1～10の数を表す。)



(nは0～4の数を表す。)

【0098】
【化32】



(nは0～4の数を表す。)

【0099】が挙げられる。また、これらの2価以上の置換基の2つ以上が共有結合によりつながって1つの2

26

*の置換基を介して(A)成分の骨格部分に共有結合していても良く、2価以上の置換基としては炭素数0～10の置換基であれば特に制限はないが、構成元素としてC、H、N、O、S、ハロゲンのみを含むものが好ましい。これらの置換基の例としては、

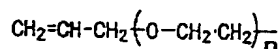
【0097】

【化31】

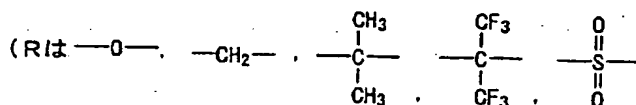
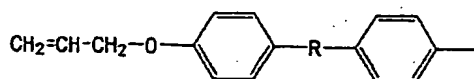
価以上の置換基を構成していてもよい。以上のような骨格部分に共有結合する基の例としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、アクリル基、メタクリル基、2-ヒドロキシ-3-(アリルオキシ)プロピル基、2-アリルフェニル基、3-アリルフェニル基、4-アリルフェニル基、2-(アリルオキシ)フェニル基、3-(アリルオキシ)フェニル基、4-(アリルオキシ)フェニル基、2-(アリルオキシ)エチル基、2,2-ビス(アリルオキシメチル)ブチル基、3-アリルオキシ-2,2-ビス(アリルオキシメチル)プロピル基、

【0100】

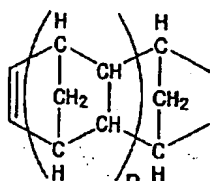
【化33】



(nは $5 \geq n \geq 2$ を満足する数を表す。)



から選ばれる2価の基を表す。)



(nは0~4の数を表す。)

【0101】が挙げられる。(A)成分としては、上記のように骨格部分とアルケニル基とに分けて表現しがたい、低分子化合物も用いることができる。これらの低分子化合物の具体例としては、ブタジエン、イソブレン、オクタジエン、デカジエン等の脂肪族鎖状ポリエン化合物系、シクロペンタジエン、シクロオクタジエン、ジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、ノルボルナジエン、トリアリルイソシアヌレート、トリビニルシクロヘキサン等の脂肪族環状ポリエン化合物系、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキセン等の置換脂肪族環状オレフィン化合物系等が挙げられる。

【0102】上記した(A)成分としては、耐熱性をより向上し得るという観点から、SiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を(A)成分1gあたり0.001モル以上含有するものであればよいが、更に、1gあたり0.005モル以上含有するものが好ましく、

0.008モル以上含有するものが特に好ましい。

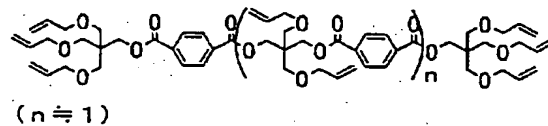
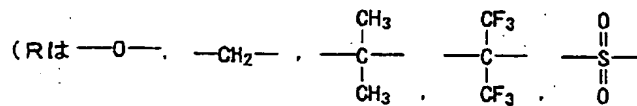
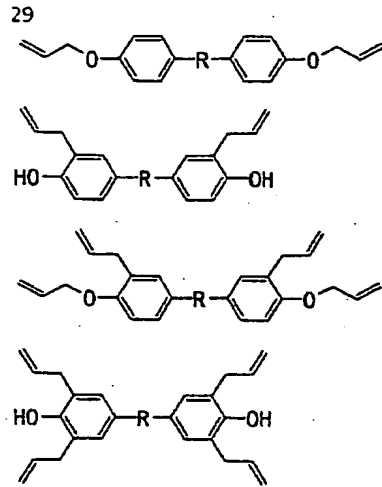
【0103】具体的な例としては、ブタジエン、イソブレン、ビニルシクロヘキセン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、デカジエン、ジアリルフタレート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ジビニルベンゼン類(純度50~100%のもの、好ましくは純度80~100%のもの)、1,3-ジイソプロペニルベンゼン、1,4-ジイソプロペニルベンゼン、及びそれらのオリゴマー、1,2-ポリブタジエン(1,2比率10~100%のもの、好ましくは1,2比率50~100%のもの)、トリアリルイソシアヌレート、トリビニルシクロヘキサン、

【0104】

【化34】

(16)

30



【0105】等が挙げられる。また、(A)成分としては、複屈折率が低い、光弾性係数が低い等のように光学特性が良好であるという観点からは、芳香環の(A)成分中の成分重量比が50wt%以下であるものが好ましく、40wt%以下のものがより好ましく、30%以下のものが更に好ましい。最も好ましいのは芳香環を含まないものである。

【0106】得られる硬化物の着色が少なく光学的透明性が高いという観点、及び耐光着色性が少ないという観点から、(A)成分としては、ビニルシクロヘキセン、ジシクロペンタジエン、トリアリルイソシアヌレート、トリビニルシクロヘキサンが好ましく、中でもトリアリルイソシアヌレート、トリビニルシクロヘキサンがより好ましい。

【0107】(A)成分のSiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合の数は、平均して1分子当たり少なくとも2個あればよいが、耐熱性をより向上し得るという観点から、2を越えることが好ましく、3個以上であることがより好ましく、4個以上であることが特に好ましい。(A)成分のSiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合の数が1分子内当たり1個以下の場合、(B)成分と反応してもグラフト構造となるのみで架橋構造とならない。

【0108】(A)成分としては、他の成分との均一な

混合、及び良好な作業性を得るためには100℃以下の温度において流動性があるものが好ましく、線状でも枝分かれ状でもよく、分子量は特に制約はないが、50~100,000の任意のものが好適に使用できる。分子量が100,000を超えると一般に原料が高粘度となり作業性に劣るとともに、アルケニル基とSiH基との反応による架橋の効果が発現し難い。

【0109】更に(B)成分との反応性を高めるため、(A)成分としてはSiH基との反応性を有するビニル基を1分子中に少なくとも1個有する有機系骨格からなる有機化合物であることが好ましく、更に好ましくはビニル基を1分子中に少なくとも2個有する有機系骨格からなる有機化合物であることが好ましい。

【0110】また、(B)成分との反応性を更に高めるため、(A)成分としてはSiH基との反応性を有するアリル基を1分子中に少なくとも1個有する有機系骨格からなる有機化合物であることが好ましく、更に好ましくはビニル基を1分子中に少なくとも2個有する有機系骨格からなる有機化合物であることが好ましい。

【0111】また、その工業的入手性の容易さから、好ましい(A)成分の具体例としてポリブタジエン、ビニルシクロヘキセン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、ジビニルビフェニル、トリアリルイソシアヌレート、トリビニルシクロヘキサン又はビスフェノール

30

40

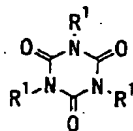
50

Aジアリルエーテルを挙げることが出来る。

【0112】(A)成分としては、SiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個有する有機化合物であって、下記一般式(1)

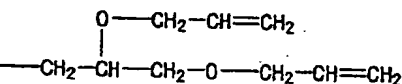
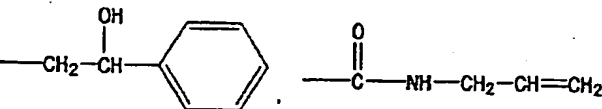
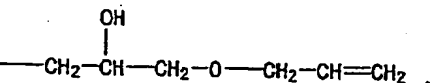
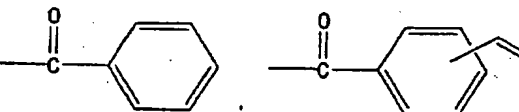
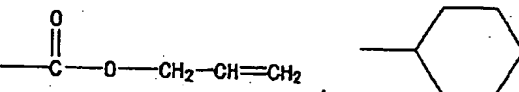
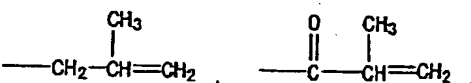
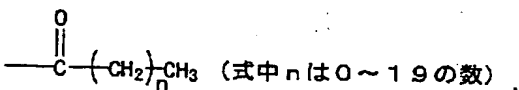
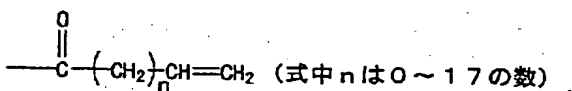
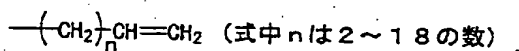
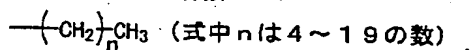
【0113】

【化35】



(1)

【0114】(式中R'は炭素数1~50の一価の有機基を表し、それぞれのR'は異なっても同一であってもよい。)で表される有機化合物が好ましい。上記のような有機化合物としては、ガス透過性やはじきの問題がないという観点からは、ポリシロキサン-有機ブロッ*



【0117】等が挙げられる。上記一般式(1)のR'としては、得られる硬化物の各種材料との接着性が良好になりうるという観点からは、3つのR'のうち少なく

50

* クロポリマーやポリシロキサン-有機グラフトポリマーのようなシロキサン単位(Si-O-Si)を含むのではなく、構成元素としてC、H、N、O、S、ハロゲンのみを含む骨格であることが好ましい。

【0115】上記一般式(1)のR'としては、得られる硬化物の耐熱性がより高くなりうるという観点からは、炭素数1~20の一価の有機基であることが好ましく、炭素数1~10の一価の有機基であることがより好ましく、炭素数1~4の一価の有機基であることが更に好ましい。これらの好ましいR'の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、ビニル基、アリル基、グリシジル基、

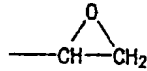
【0116】

【化36】

とも1つがエポキシ基を一つ以上含む炭素数1~50の一価の有機基であることが好ましく、

【0118】

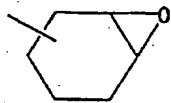
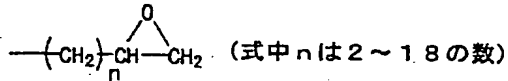
【化37】



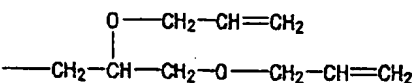
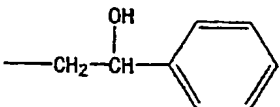
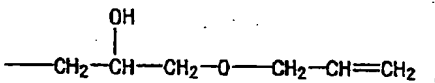
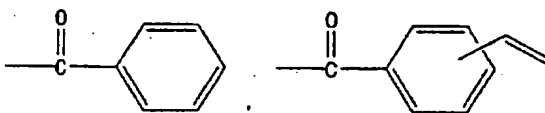
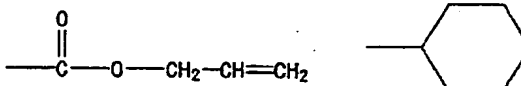
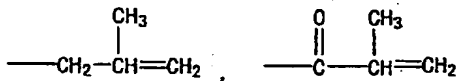
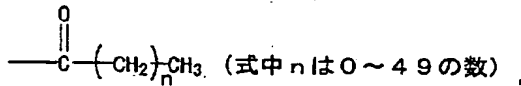
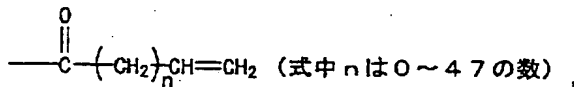
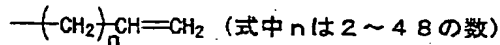
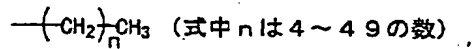
【0119】で表されるエポキシ基を1個以上含む炭素数1～50の一価の有機基であることがより好ましい。これらの好ましいR¹の例としては、グリシジル基、

【0120】

【化38】



*



【0123】等が挙げられる。上記一般式(1)のR¹としては、反応性が良好になるという観点からは、3つのR¹のうち少なくとも1つが

【0124】

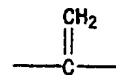
【化40】

*【0121】等が挙げられる。上記一般式(1)のR¹としては、得られる硬化物の化学的な熱安定性が良好になりうるという観点からは、2個以下の酸素原子を含みかつ構成元素としてC、H、Oのみを含む炭素数1～50の一価の有機基であることが好ましく、炭素数1～50の一価の炭化水素基であることがより好ましい。これらの好ましいR¹の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、ビニル基、アリル基、グリシジル基、

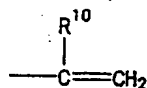
10 【0122】

【化39】

【0125】で表される基を1個以上含む炭素数1～50の一価の有機基であることが好ましく、

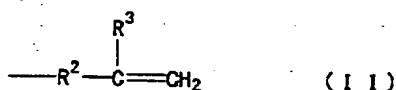


【0126】
【化41】



【0127】(式中 R^{10} は水素原子又はメチル基を表す。)で表される基を1個以上含む炭素数1~50の一価の有機基であることがよあってもよい。)であることがより好ましい。また、上記一般式(I)における3つの R^1 のうち少なくとも2つが、下記一般式(II)

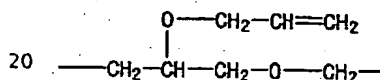
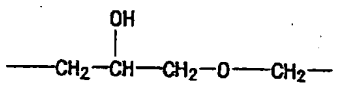
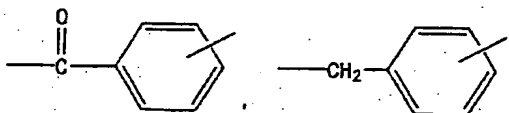
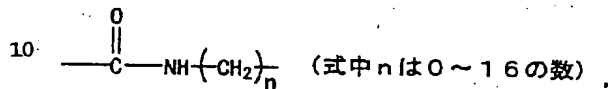
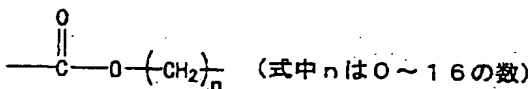
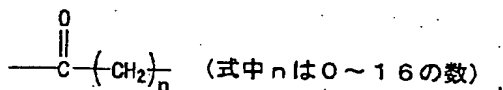
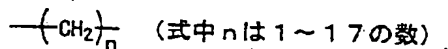
【0128】
【化42】



【0129】(式中 R^2 は直接結合又は炭素数1~48の二価の有機基を表し、 R^3 は水素原子又はメチル基を表す。複数の R^2 及び R^3 が存在する場合、それぞれ異なっているとしても同一であってもよい。)で表される基であることがさらに好ましい。

【0130】上記一般式(II)の R^2 は、直接結合又は炭素数1~48の二価の有機基であるが、得られる硬化物の耐熱性がより高くなりうるという観点からは、直接結合又は炭素数1~20の二価の有機基であることが好ましく、直接結合又は炭素数1~10の二価の有機基であることがより好ましく、直接結合又は炭素数1~4の二価の有機基であることが更に好ましい。これらの好ましい R^2 の例としては、

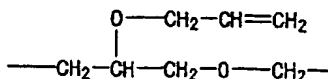
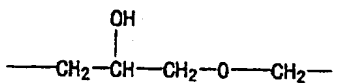
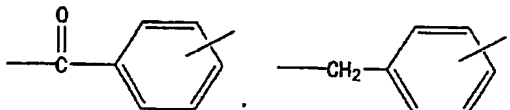
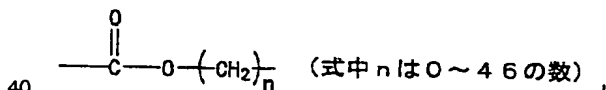
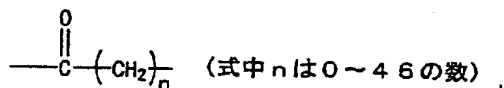
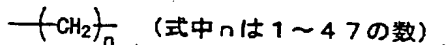
【0131】
【化43】



【0132】等が挙げられる。上記一般式(II)の R^2 としては、得られる硬化物の化学的な熱安定性が良好になりうるという観点からは、直接結合又は2つ以下の酸素原子を含みかつ構成元素としてC、H、Oのみを含む炭素数1~48の二価の有機基であることが好ましく、直接結合又は炭素数1~48の二価の炭化水素基であることがより好ましい。これらの好ましい R^2 の例としては、

【0133】

【化44】



【0134】が挙げられる。上記一般式(I I)のR³は、水素原子又はメチル基であるが、反応性が良好であるという観点からは、水素原子が好ましい。ただし、上記のような一般式(I)で表される有機化合物の好ましい例においても、Si H基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個有することは必要である。耐熱性をより向上し得るという観点からは、Si H基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に3個以上有する有機化合物であることがより好ましい。

【0135】(A)成分は、ビニル基を1分子中に1~6個有し、分子量が900未満であり、かつ、粘度が1,000ポイズ未満である有機化合物であることが好ましい。(A)成分は、その反応性及び貯蔵安定性のバランスから、1分子中にビニル基を1~6個有している化合物であることが好ましく、このうち、ビニル基を2個以上有している化合物、又は、ビニル基を4個以下有している化合物がより好ましい。なお、ビニル基はCH₂=CH-で表される1価の基であり、このビニル基がSi H基との反応性を有する炭素-炭素二重結合に相当する場合もあるし、相当しない場合もある。

【0136】(A)成分は、その取り扱い性の点及び硬化物の耐熱性、電気的性質の観点から、分子量が好ましくは900未満、より好ましくは700未満、更に好ましくは500未満の化合物である。

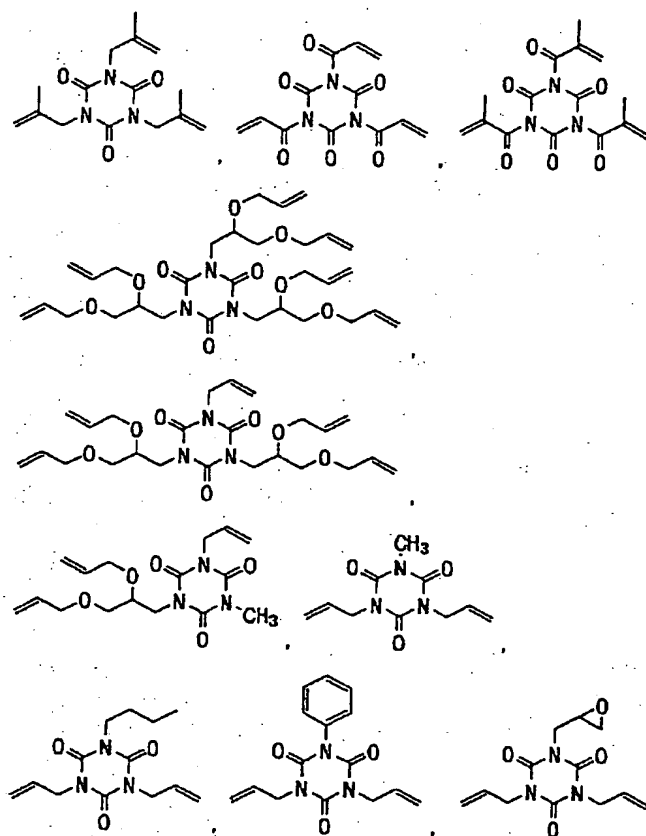
【0137】(A)成分は、その取り扱い性、加工性の観点から粘度が好ましくは1,000ポイズ未満、より好ましくは300ポイズ未満、更に好ましくは30ポイズ未満の化合物である。(A)成分の粘度は23℃における粘度であり、E型粘度計(東京計器社製他)で測定することができる。この場合、測定用ローターとしては1"34'(48φ)のローターを用いて測定することができ、回転数としては0.5rpm、1rpm、2.5rpm、5rpm、10rpm、20rpm、50rpm、100rpmの回転数のうち測定値の読みが10~90となるような回転数を用いることができる。

【0138】上記一般式(I)で表される有機化合物としては、他の成分との均一な混合、及び良好な作業性を得るためには100℃以下の温度において流動性があるものが好ましい。分子量は特に制約はないが、50~100,000のものが好適に使用できる。分子量が100,000を超えると一般に原料が高粘度となり作業性に劣るとともに、炭素-炭素二重結合とSi H基との反応による架橋の効果が発現し難い。

【0139】以上のような一般式(I)で表される有機化合物の好ましい具体例としては、トリアリルイソシアヌレート、

【0140】

【化45】



【0141】等が挙げられる。上記したような一般式

(I) で表される有機化合物は単独もしくは2種以上のものを混合して用いることが可能である。(A) 成分の例であるトリアリルイソシアヌレートは各種の方法で製造することができる。例えば、特開2000-109314号公報、特開2000-119016号公報、特開平11-255753号公報、特開平9-208564号公報、特開平8-259711号公報、特開平4-321655号公報、特開平4-49284号公報、特開昭62-48671号公報、特開昭62-45578号公報、特開昭58-85874号公報、特開昭57-200371号公報、特開昭54-130591号公報、特開昭53-92791号公報、特開昭50-95289号公報、特開昭48-26022号公報、特開昭47-22588号公報、特開昭47-14395号公報、特開昭43-29395号公報、特開昭45-15981号公報、特開昭43-29146号公報、USP3376301号公報、USP3322761号公報、SUP1121260号公報、SUP1121259号公報、SUP765265号公報、DEP2126296号公報、及びBull. Chem. Soc. Jpn. (1966)、39(9)、1922頁に記載の方法等を挙げることができる。

【0142】(A) 成分の例であるトリアリルイソシア

ヌレートは必要に応じ精製してもよい。精製の方法としては減圧蒸留や、酸性水、アルカリ性水及び／又は中性の水による洗浄や、シリカゲル、活性炭、ケイ酸アルミニウムといった吸着材による吸着処理や、モレキュラーシーブス等各種乾燥剤による処理、トルエン共沸等による脱水処理等を挙げることができる。

【0143】上記したような(A) 成分と(B) 成分の混合比率は、必要な強度を失わない限りは特に限定されないが、一般に前記(A) 成分中のSiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合の数(X)と、前記(B) 成分中のSiH基の数(Y)との比が、 $2 \geq Y/X \geq 0.5$ であることが好ましく、 $Y/X > 2$ 、又は $0.5 > Y/X$ の場合は、十分な硬化性が得られず、十分な強度が得られない場合があり、耐熱性も低くなりうる。

【0144】硬化性組成物における(C) 成分については、次のようなものを用いることができる。例えば、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体(例えば、 $Pt(CH_2=CH_2)_2(PPh_3)_2$ 、 $Pt(CH_2=CH_2)_2Cl_2$)、白金-ビニルシロキサン錯体(例えば、 $Pt(ViMe_2SiOSiMe_2Vi)_n$ 、 $Pt[(MeViSiO)_4]_n$)、白金-ホ

スフィン錯体(例えば、 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pt}(\text{PBu}_3)_4$)、白金-ホスファイト錯体(例えば、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$ 、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{O}i\text{Bu})_3]_4$) (式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは、整数を示す。)、ジカルボニルジクロロ白金、カールシュテット(Karstedt)触媒、また、アシュビー(Ashby)の米国特許第3159601号及び3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、ならびにラモロー(Lamoreaux)の米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコラート触媒が挙げられる。更に、モディック(Modic)の米国特許第3516946号明細書中に記載された塩化白金-オレフィン複合体も本発明において有用である。

[0145] また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 RhAl_2O_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 、等が挙げられる。

[0146] これらの中では、触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体等が好ましい。また、これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

[0147] (C) 成分の添加量は特に限定されないが、十分な硬化性を有し、かつ硬化性組成物のコストを比較的安く抑えるために、SiH基1モルに対して、 $10^{-1} \sim 10^{-9}$ モルの範囲が好ましく、より好ましくは、 $10^{-2} \sim 10^{-8}$ モルの範囲である。

[0148] 硬化性組成物の添加剤

更に本発明の組成物の保存安定性を改良する目的、又は製造過程でのヒドロシリル化反応の反応性を調整する目的で、硬化遅延剤を使用することができる。硬化遅延剤としては、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機イオウ化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化物等が挙げられ、これらを併用してもかまわない。脂肪族不飽和結合を含有する化合物として、プロパルギルアルコール類、エン-イン化合物類、マレイン酸エステル類等が例示される。有機リン化合物としては、トリオルガノフォスフィン類、ジオルガノフォスフィン類、オルガノフォスフィン類、トリオルガノフォスファイト類等が例示される。有機イオウ化合物としては、オルガノメルカプタン類、ジオルガノスルフィド類、硫化水素、ベンゾチアゾール、ベンゾチアゾールジサルファイド等が例示される。窒素含有化合物としては、アンモニア、1～3級アルキルアミン類、アリールアミン類、尿素、ヒドラジン等が例示される。スズ系化合物としては、ハロゲン化第一スズ2水和物、カルボン酸第一スズ等が例示される。有機過酸化物としては、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、過安息香酸-*t*-ブチル等が例示

される。

[0149] これらの硬化遅延剤のうち、遅延活性が良好で原料入手性がよいという観点からは、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルマレート、3-ヒドロキシ-3-メチル-1-ブテンが好ましい。硬化遅延剤の添加量は、使用するヒドロシリル化触媒1モルに対し、 $10^{-1} \sim 10^3$ モルの範囲が好ましく、より好ましくは1～50モルの範囲である。

[0150] 本発明の組成物には必要に応じて無機フィラーを添加してもよい。無機フィラーを添加すると、組成物の流動性の防止、材料の高強度化に効果がある。無機フィラーとしては光学特性を低下させない、微粒子状なものが好ましく、アルミナ、水酸化アルミニウム、溶融シリカ、結晶性シリカ、超微粉無定型シリカや疎水性超微粉シリカ、タルク、硫酸バリウム等を挙げることができる。

[0151] フィラーを添加する方法としては、例えばアルコキシシラン、アシロキシシラン、ハロゲン化シラン等の加水分解性シランモノマー又はオリゴマーや、チタン、アルミニウム等の金属のアルコキシド、アシロキシド、ハロゲン化物等を、本発明の組成物に添加して、組成物中又は組成物の部分反応物中で反応させ、組成物中で無機フィラーを生成させる方法も挙げることができる。

[0152] また更に、本発明の組成物の特性を改質する目的で、種々の熱硬化性樹脂を添加することも可能である。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、シアナート樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂等が例示されるがこれに限定されるものではない。これらのうち、透明性が高く接着性等の実用特性に優れるという観点から、透明エポキシ樹脂が好ましい。

[0153] 透明エポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールAジグリシジルエーテル、2,2'-ビス(4-グリシジルオキシシクロヘキシル)プロパン、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサノカーボキシレート、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-5,5-スビロー(3,4-エポキシシクロヘキサン)-1,3-ジオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、1,2-シクロプロパンジカルボン酸ビスグリシジルエステル、トリグリシジリソシアヌレート、モノアリルジグリシジリソシアヌレート等のエポキシ樹脂をヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、水素化メチルナジック酸無水物等の脂肪族酸無水物で硬化させるものが挙げられる。これらのエポキシ樹脂又は硬化剤はそれぞれ単独で用いても、複数のものを組み合わせてもよい。

[0154] 更に、本発明の組成物には種々の発光ダイ

オード特性改善のための添加剤を添加してもよい。添加剤としては例えば、発光素子からの光を吸収してより長波長の蛍光を出す、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体等の蛍光体や、特定の波長を吸収するブルーイング剤等の着色剤、光を拡散させるための酸化チタン、酸化アルミニウム、シリカ、石英ガラス等の酸化ケイ素、タルク、炭酸カルシウム、メラミン樹脂、CTUGアミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等のような各種無機又は有機拡散材、ガラス、アルミノシリケート等の金属酸化物、窒化アルミニウム、窒化硼等の金属窒化物等の熱伝導性フィラー等を挙げることができる。

【0155】また更に、本発明の組成物の特性を改質する目的で、種々の樹脂を添加することも可能である。樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、エポキシ樹脂、シアナート樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ウレタン樹脂及びポリエステル樹脂等が例示されるがこれに限定されるものではない。

【0156】本発明の組成物をそのままフィルム等に形成することも可能であるが、該組成物を有機溶剤に溶解してワニスとすることも可能である。使用できる溶剤は特に限定されるものではなく、具体的に例示すれば、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒を好適に用いることができる。溶媒は2種類以上の混合溶媒として用いることもできる。溶媒としては、トルエン、テトラヒドロフラン、クロロホルムが好ましい。使用する溶媒量は、用いる(A)成分1gに対し、0~10mLの範囲で用いるのが好ましく、0.5~5mLの範囲で用いるのが更に好ましく、1~3mLの範囲で用いるのが特に好ましい。使用量が少ないと、低粘度化等の溶媒を用いることの効果が得られにくく、また、使用量が多いと、材料に溶剤が残留して熱クラック等の問題となり易く、またコスト的にも不利になり工業的利用価値が低下する。

【0157】本発明の組成物にはカップリング剤を添加することができる。カップリング剤としては例えばシランカップリング剤が挙げられる。シランカップリング剤としては、分子中に有機基と反応性のある官能基と加水分解性のケイ素基を各々少なくとも1個有する化合物であれば特に限定されない。有機基と反応性のある基としては、取扱い性の点からエポキシ基、メタクリル基、アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基、カルバメート基から選ばれる少なくとも1個の官能基が好ましく、硬化性及び接着性の点から、エポキ

シ基、メタクリル基、アクリル基が特に好ましい。加水分解性のケイ素基としては取扱い性の点からアルコキシシリル基が好ましく、反応性の点からメトキシシリル基、エトキシシリル基が特に好ましい。

【0158】好ましいシランカップリング剤としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ官能基を有するアルコキシシラン類：3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシラン等のメタクリル基又はアクリル基を有するアルコキシシラン類が例示できる。

【0159】シランカップリング剤の添加量は、[(A)成分+(B)成分]100重量部に対して0.1~50重量部が好ましく、0.5~25重量部がより好ましい。0.1重量部より少ないと密着性改良効果が表れず、50重量部を超えると硬化物物性に悪影響を及ぼす。

【0160】また、本発明においてはカップリング剤の効果を高めるために、更にシラノール縮合触媒を用いることができ、密着性の向上及び/又は安定化が可能である。このようなシラノール縮合触媒としては特に限定されないが、アルミニウム系化合物及び/又はチタン系化合物が好ましい。シラノール縮合触媒となるアルミニウム系化合物としては、アルミニウムトリイソプロポキシド、sec-ブトキシアルミニウムジイソプロポキシド、アルミニウムトリsec-ブトキシド等のアルミニウムアルコキシド類；エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロポキシド、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルミキレートM(川研ファインケミカル製、アルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロポキシド)、アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセテート)等のアルミニウムキレート類等が例示でき、取扱い性の点からアルミニウムキレート類がより好ましい。シラノール縮合触媒となるチタン系化合物としては、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等のテトラアルコキシチタン類；チタンテトラアセチルアセトネート等のチタンキレート類；オキシ酢酸やエチレングリコール等の残基を有する一般的なチタネートカップリング剤が例示できる。これらのシラノール縮合触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。シラノール縮合触媒を用いる場合

の使用量は、カップリング剤100重量部に対して0.1〜30重量部が好ましく、1〜15重量部が更に好ましい。シラノール縮合触媒の使用量が少なすぎると、シラノール縮合触媒の添加効果が現れず、多すぎると、硬化時に局所的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られにくくなるので、好ましくない。

【0161】本発明の組成物には、その他、老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤、接着性改良剤、難燃剤、界面活性剤、保存安定改良剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、増粘剤、可塑剤、酸化防止剤、熱安定剤、導電性付与剤、帯電防止剤、放射線遮断剤、核剤、リン系過酸化水素分解剤、滑剤、顔料、金属不活性化剤、物性調整剤等を本発明の目的及び効果を損なわない範囲において添加することができる。

【0162】硬化性組成物の物性

本発明の組成物としては上記したように各種組み合わせのものが使用できるが、耐熱性が良好であるという観点から、組成物を硬化させて得られる硬化物のガラス転移温度(T_g)が50℃以上となるものが好ましく、100℃以上となるものが更に好ましく、120℃以上となるものが特に好ましい。

【0163】光学材料

本発明で言う光学材料とは、可視光、赤外線、紫外線、X線、レーザー等の光をその材料中を通過させる用途に用いる材料一般を示す。より具体的には、発光ダイオード(LED)の封止剤が挙げられる。

【0164】また、液晶ディスプレイ分野における基板材料、導光板、プリズムシート、偏向板、位相差板、視野角補正フィルム、接着剤、偏光子保護フィルム等の液晶用フィルム等の液晶表示装置周辺材料も挙げられる。また、次世代フラットパネルディスプレイとして期待されるカラーPDP(プラズマディスプレイ)の封止剤、反射防止フィルム、光学補正フィルム、ハウジング材、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤、またLED表示装置に使用されるLED素子のモールド材、LEDの封止材、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤、またプラズマアドレス液晶(PALC)ディスプレイにおける基板材料、導光板、プリズムシート、偏向板、位相差板、視野角補正フィルム、接着剤、偏光子保護フィルム、また有機EL(エレクトロルミネッセンス)ディスプレイにおける前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤、またフィールドエミッションディスプレイ(FED)における各種フィルム基板、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤である。

【0165】光記録分野では、VD(ビデオディスク)、CD/CD-ROM、CD-R/RW、DVD-R/DVD-RAM、MO/MD、PD(相変化ディスク)、光カード用のディスク基板材料、ピックアップレンズ、保護フィルム、封止剤、接着剤等である。

【0166】光学機器分野では、スチールカメラのレンズ用材料、ファインダプリズム、ターゲットプリズム、ファインダーカバー、受光センサー部である。また、ビデオカメラの撮影レンズ、ファインダーである。またプロジェクションテレビの投射レンズ、保護フィルム、封止剤、接着剤等である。光センシング機器のレンズ用材料、封止剤、接着剤、フィルム等である。

【0167】光部品分野では、光通信システムでの光スイッチ周辺のファイバー材料、レンズ、導波路、素子の封止剤、接着剤等である。光コネクタ周辺の光ファイバー材料、フェルル、封止剤、接着剤等である。光受動部品、光回路部品ではレンズ、導波路、LED素子の封止剤、接着剤等である。光電子集積回路(OEIC)周辺の基板材料、ファイバー材料、素子の封止剤、接着剤等である。

【0168】光ファイバー分野では、装飾ディスプレイ用照明・ライトガイド等、工業用途のセンサー類、表示・標識類等、また通信インフラ用及び家庭内のデジタル機器接続用の光ファイバーである。半導体集積回路周辺材料では、LSI、超LSI材料用のマイクロソングラフィー用のレジスト材料である。

【0169】自動車・輸送機分野では、自動車用のランプリフレクタ、ベアリングリテーナー、ギア部分、耐蝕コート、スイッチ部分、ヘッドランプ、エンジン部品、電装部品、各種内外装品、駆動エンジン、ブレーキオイルタンク、自動車用防錆鋼板、インテリアパネル、内装材、保護・結束用ワイヤーネス、燃料ホース、自動車ランプ、ガラス代替品である。また、鉄道車輛用の複層ガラスである。また、航空機の構造材の靱性付与剤、エンジン周辺部材、保護・結束用ワイヤーネス、耐蝕コートである。

【0170】建築分野では、内装・加工用材料、電気カバー、シート、ガラス中間膜、ガラス代替品、太陽電池周辺材料である。農業用では、ハウス被覆用フィルムである。次世代の光・電子機能有機材料としては、有機EL素子周辺材料、有機フォトリソグラフィ素子、光-光変換デバイスである光増幅素子、光演算素子、有機太陽電池周辺の基板材料、ファイバー材料、素子の封止剤、接着剤等である。

【0171】光学材料用組成物の硬化方法

本発明の光学材料用組成物は、あらかじめ混合し、組成物中のSiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合とSiH基の一部又は全部を反応させることによって硬化させて光学材料とすることができる。

【0172】混合の方法としては、各種方法をとることができるが、(A)成分に(C)成分を混合したものと、(B)成分を混合する方法が好ましい。(A)成分と(B)成分との混合物に(C)成分を混合する方法の場合、反応の制御が困難である。(B)成分に(C)成分を混合したものに(A)成分を混合する方法をとる場

合は、(C)成分の存在下(B)成分が水分と反応性を有するため、貯蔵中等に変質することもある。

【0173】組成物を反応させて硬化させる場合において、(A)、(B)、(C)各成分それぞれの必要量を一度に混合して反応させてもよいが、一部を混合して反応させた後残量を混合して更に反応させる方法や、混合した後反応条件の制御や置換基の反応性の差の利用により組成物中の官能基の一部のみを反応(Bステージ化)させてから成形等の処理を行い更に硬化させる方法をとることもできる。これらの方法によれば成形時の粘度調整が容易となる。

【0174】硬化させる方法としては、単に混合するだけで反応させることもできるし、加熱して反応させることもできる。反応が速く、一般に耐熱性の高い材料が得られやすいという観点から加熱して反応させる方法が好ましい。

【0175】反応温度としては種々設定できるが、例えば30~300℃の温度が適用でき、100~250℃がより好ましく、150~200℃が更に好ましい。反応温度が低いと十分に反応させるための反応時間が長くなり、反応温度が高いと成形加工が困難となりやすい。

【0176】反応は一定の温度で行ってもよいが、必要に応じて多段階又は連続的に温度を変化させてもよい。反応時間も種々設定できる。反応時の圧力も必要に応じて種々設定でき、常圧、高圧、又は減圧状態で反応させることもできる。

【0177】硬化させて得られる光学材料の形状も用途に応じて種々とりうるので特に限定されないが、例えばフィルム状、シート状、チューブ状、ロッド状、塗膜状、バルク状等の形状とすることができる。

【0178】成形する方法も従来の熱硬化性樹脂の成形方法をはじめとして種々の方法をとることができる。例えば、キャスト法、プレス法、注型法、トランスファー成形法、コーティング法、RIM法等の成形方法を適用することができる。成型型は研磨ガラス、硬質ステンレス研磨板、ポリカーボネート板、ポリエチレンテレフタレート板、ポリメチルメタクリレート板等を適用することができる。また、成型型との離型性を向上させるためポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリイミドフィルム等を適用することができる。

【0179】成形時に必要に応じて各種処理を施すこともできる。例えば、成形時に発生するボイドの抑制のために組成物又は一部反応させた組成物を遠心、減圧等により脱泡する処理、プレス時に一旦圧力を開放する処理等を適用することもできる。

【0180】液晶表示装置の製造方法

本発明の光学材料を用いて液晶表示装置を製造すること

ができる。この場合、本発明の光学材料を液晶用プラスチックセル、偏光板、位相差板、偏光子保護フィルム等の液晶用フィルムとして使用し、通常の方法によって液晶表示装置を製造すればよい。

【0181】光学材料として透明導電性フィルムに使用する場合の詳細

本発明における透明導電性フィルムとは、上記(A)~(C)成分を必須成分として構成される硬化性組成物からなる透明フィルムの少なくとも一つの表面に透明導電層が設けられているフィルムであり、厚み・外観・形状等特に限定されるものではない。

【0182】本発明における透明導電性層は、透明性フィルムの少なくとも一つの表面に、金属薄膜、半導体薄膜、又は多層薄膜等の透明導電膜を被覆させることによって製造するものであり、全表面、片方の面等、特に限定されるものではない。

【0183】金属薄膜としては、ニッケル、チタン、クロム、銀、亜鉛、アルミニウム、銅、金、パラジウム等、半導体薄膜としては、例えばスズ、テルル、カドミウム、モリブデン、タングステン、フッ素等を不純物として添加した酸化インジウム、酸化カドミウム、及び酸化スズ、不純物としてアルミニウムを添加した酸化亜鉛、酸化チタン等の金属酸化物膜が挙げられる。特に、酸化スズを2~15重量%含有した酸化インジウム(ITO)の半導体薄膜が透明性、導電性に優れており、好ましく用いられる。誘電体/金属/誘電体にて構成される多層薄膜としては、酸化チタン/金/酸化チタン等が例として挙げられる。

【0184】なお、透明導電層の厚みは5~200nmが好ましく、5nm未満では均一に膜を形成することが困難な場合があり、200nmを越えると透明性が低下したり、耐屈曲性が悪くなることがある。また、これら透明導電膜を形成させる方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、イオンビームスパッタリング法等が挙げられる。透明導電性フィルムの基材である透明性フィルムの製造方法としては、従来の熱硬化性樹脂の成形方法をはじめとして種々の方法をとることができる。

【0185】成型型の材質としては研磨ガラス、硬質ステンレス研磨板、ポリカーボネート板、ポリエチレンテレフタレート板、ポリメチルメタクリレート板等を適用することができる。また、成型型との離型性を向上させるためポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリイミドフィルム等を適用することができる。

【0186】本発明の透明導電性フィルムは、ガスバリア性、耐傷つき性、耐薬品性等の機能を付与する目的にて、薄膜が塗工されたものであってもよい。すなわ

ち、各種の熱可塑性樹脂、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、シリル基等を有する熱硬化性樹脂、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基等を有する放射線硬化型樹脂、又はこれら樹脂の混合物に重合禁止剤、ワックス類、分散剤、顔料、溶剤、染料、可塑剤、紫外線吸収剤、無機フィラー等を加えたものを、グラビアロールコーティング法、マイヤーバーコーティング法、リバースロールコーティング法、ディップコーティング法、エアナイフコーティング法、カレンダーコーティング法、スキーズコーティング法、キスコーティング法、ファンテンコーティング法、スプレーコーティング法、スピンコーティング法等の方法により塗工することができる。

更に、塗工後、必要に応じて放射線照射による硬化、又は加熱による熱硬化を行わせて硬化薄膜層とすることができる。また、印刷を行う際にはグラビア方式、オフセット方式、フレキソ方式、シルクスクリン方式等の方法を用いることができる。また、ガスシール性等を付与する目的から、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム、亜鉛等を主成分とする金属酸化物層を有してもよく、金属酸化物層は真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法により形成される。

【0187】また、他のフィルムと積層化させることも可能である。積層化させる方法としては、公知公用のいかなる方法を用いてもよく、例えば、ヒートシール法、インパルスシール法、超音波接合法、高周波接合法等の熱接合法、押出ラミネート法、ホットメルトラミネート法、ドライラミネート法、ウェットラミネート法、無溶剤接着ラミネート法、サーマルラミネート法、共押出法等のラミネート加工方法等が挙げられる。積層化させるフィルムとしては、例えば、ポリエステル樹脂フィルム、ポリビニルアルコール樹脂フィルム、セルロース樹脂フィルム、ポリフッ化ビニル樹脂フィルム、ポリ塩化ビニリデン樹脂フィルム、ポリアクリロニトリル樹脂フィルム、ナイロン樹脂フィルム、ポリエチレン樹脂フィルム、ポリプロピレン樹脂フィルム、アセテート樹脂フィルム、ポリイミド樹脂フィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリアクリレートフィルム等が挙げられる。

【0188】また、本発明の透明性フィルムの用途としては、以下のものが挙げられる。

表示装置分野：メンブレンスイッチ、液晶表示装置（位相差フィルム、偏光フィルム、プラスチック液晶セル）、エレクトロルミネッセンス、エレクトロクロミック、電気泳動表示、プラズマディスプレイパネル、フィールド・エミッションディスプレイ、バックライト用拡散フィルム、カラーフィルター、

記録分野：静電記録基板、OHP、第2原図、スライドフィルム、マイクロフィルム、X線フィルム、

光・磁気メモリー分野：サーモ・プラスチック・レコーディング、強誘電体メモリー、磁気テープ、IDカード、バーコード、

帯電防止分野：メータ類の窓、テレビのブラウン管、クリーンルーム窓、半導体包装材料、VTRテープ、フォトマスク用防塵フィルム、

【0189】電磁波遮蔽分野：計測器、医療機器、放射線検出器、IC部品、CRT、液晶表示装置、

光電変換素子分野：太陽電池の窓、光増幅器、光センサー、

熱線反射分野：窓（建築、自動車等）、白熱電球、調理オーブンの窓、炉の覗き窓、選択透過膜、

10 面状発熱体分野：デフロスタ、航空機、自動車、冷凍

庫、保育器、ゴーグル、医療機器、液晶表示装置、

電子部品・回路材料分野：コンデンサー、抵抗体、薄膜複合回路、リードレスLSIチップキャリアの実装、

電極分野：ペーパーバッテリー用電極、

【0190】光透過フィルター分野：紫外線カットフィルター、紫外線透過フィルター、紫外線透過可視光吸収フィルター、色分解フィルター、色温度変換フィルター、ニュートラルデンシティフィルター、コントラストフィルター、波長校正フィルター、干渉フィルター、赤外線透過フィルター、赤外線カットフィルター、熱線吸収フィルター、熱線反射フィルター、

20 ガス選択透過性膜分野：酸素／窒素分離膜、二酸化炭素分離膜、水素分離膜、電気絶縁分野：絶縁粘着テープ、

モーターのスロットライナ、変圧機の相間絶縁、

高分子センサー分野：光センサー、赤外線センサー、音波センサー、圧力センサー、

表面保護分野：液晶表示装置、CRT、家具、システムキッチン、自動車内外装、

30 その他分野：通電熱転写、プリンターリボン、電線ケーブルシールド、漏水防止フィルム、

【0191】LEDの製造方法

本発明の光学材料を用いてLED装置を製造することができる。この場合、発光ダイオードは上記したような硬化性組成物によって発光素子を被覆することによって製造することができる。

【0192】この場合発光素子とは、特に限定なく従来公知の発光ダイオードに用いられる発光素子を用いることができる。このような発光素子としては、例えば、MOCVD法、HDVPE法、液相成長法といった各種方法によって、必要に応じてGa_{0.5}N、Al_{0.5}N等のバッファ層を設けた基板上に半導体材料を積層して作成したものが挙げられる。この場合の基板としては、各種材料を用いることができるが、例えばサファイヤ、スピネル、SiC、Si、ZnO、Ga_{0.5}N単結晶等が挙げられる。これらのうち、結晶性の良好なGa_{0.5}Nを容易に形成でき、工業的利用価値が高いという観点からは、サファイヤを用いることが好ましい。

【0193】積層される半導体材料としては、GaAs、GaP、GaAlAs、GaAsP、AlGaInP、Ga_{0.5}N、In_{0.5}N、Al_{0.5}N、InGa_{0.5}N、InGa_{0.5}A

IN、SiC等が挙げられる。これらのうち、高輝度が得られるという観点からは、窒化物系化合物半導体(InxGayAlzN)が好ましい。このような材料には付活剤等を含んでもよい。

【0194】発光素子の構造としては、MIS接合、pn接合、PIN接合を有するホモ接合、ヘテロ接合やダブルヘテロ構造等が挙げられる。また、単一又は多重量子井戸構造とすることもできる。

【0195】発光素子はパッシベーション層を設けていてもよいし、設けなくてもよい。発光素子には従来知られている方法によって電極を形成することができる。発光素子上の電極は種々の方法でリード端子等と電気接続できる。電気接続部材としては、発光素子の電極とのオーミック性機械的接続性等が良いものが好ましく、例えば、金、銀、銅、白金、アルミニウムやそれらの合金等を用いたボンディングワイヤーが挙げられる。また、銀、カーボン等の導電性フィラーを樹脂で充填した導電性接着剤等を用いることもできる。これらのうち、作業性が良好であるという観点からは、アルミニウム線或いは金線を用いることが好ましい。

【0196】上記のようにして発光素子が得られるが、本発明の発光ダイオードにおいては発光素子の光度としては垂直方向の光度が1cd以上であれば任意のものをを用いることができるが、垂直方向の光度が2cd以上の発光素子を用いた場合により本発明の効果が顕著であり、3cd以上の発光素子を用いた場合に更に本発明の効果が顕著である。

【0197】発光素子の発光出力としては特に限定なく任意のものをを用いることができるが、20mAにおいて1mW以上の発光素子を用いた場合に本発明の効果が顕著であり、20mAにおいて4mW以上の発光素子を用いた場合により本発明の効果が顕著であり、20mAにおいて5mW以上の発光素子を用いた場合に更に本発明の効果が顕著である。

【0198】発光素子の発光波長は紫外域から赤外域まで種々のものをを用いることができるが、主発光ピーク波長が550nm以下のものをを用いた場合に特に本発明の効果が顕著である。用いる発光素子は一種類で単色発光させてもよいし、複数用いて単色或いは多色発光させてもよい。

【0199】本発明の発光ダイオードに用いられるリード端子としては、ボンディングワイヤー等の電気接続部材との密着性、電気伝導性等が良好なものが好ましく、リード端子の電気抵抗としては、 $300\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下が好ましく、より好ましくは $3\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下である。これらのリード端子材料としては、例えば、鉄、銅、鉄入り銅、錫入り銅や、これらに銀、ニッケル等をメッキしたもの等が挙げられる。これらのリード端子は良好な光の広がりを得るために適宜光沢度を調整してもよい。

【0200】本発明の発光ダイオードは上記したような

硬化性組成物によって発光素子を被覆することによって製造することができるが、この場合被覆とは、上記発光素子を直接封止するものに限らず、間接的に被覆する場合も含む。具体的には、発光素子を本発明の硬化性組成物で直接従来用いられる種々の方法で封止してもよいし、従来用いられるエポキシ樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ユリア樹脂、イミド樹脂等の封止樹脂やガラスで発光素子を封止した後に、その上又は周囲を本発明の硬化性組成物で被覆してもよい。また、発光素子を本発明の硬化性組成物で封止した後、従来用いられるエポキシ樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ユリア樹脂、イミド樹脂等でモールドングしてもよい。以上のような方法によって屈折率や比重の差によりレンズ効果等の種々の効果をもたせることも可能である。

【0201】この場合、本発明の組成物に発光ダイオード特性改善のための添加剤を含有させても良く、発光ダイオード特性改善のための添加剤は均一に含有させてもよいし、含有量に傾斜を付けて含有させてもよい。この様なフィラー含有樹脂部は発光面前面のモールド部材用の樹脂を型に流した後、引き続いて、フィラーを含有させた樹脂を流し発光面後方のモールド部材として形成させることができる。また、モールド部材形成後リード端子を表裏両面からテープを張り付けることによって覆い、この状態でリードフレーム全体をフィラー含有樹脂を溜めたタンク内に発光ダイオードのモールド部材の下半分を浸漬した後、引き上げて乾燥させフィラー含有樹脂部を形成させてもよい。

【0202】封止の方法としても各種方法を適用することができる。例えば、底部に発光素子を配置させたカップ、キャビティ、パッケージ凹部等に液状の硬化性組成物をディスペンサーその他の方法にて注入して加熱等により硬化させてもよいし、固体状又は高粘度液状の硬化性組成物を加熱する等して流動させ同様にパッケージ凹部等に注入して更に加熱する等して硬化させてもよい。この場合のパッケージは種々の材料を用いて作成することができるが、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂、ABS樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリフタルアミド樹脂等を挙げることができる。また、モールド型枠中に硬化性組成物をあらかじめ注入し、そこに発光素子が固定されたリードフレーム等を浸漬した後硬化させる方法も適用することができる。発光素子を挿入した型枠中にディスペンサーによる注入、トランスファー成形、射出成形等により硬化性組成物による封止層を成形、硬化させてもよい。更に、単に液状又は流動状態とした硬化性組成物を発光素子状に滴下又はコーティングして硬化させてもよい。あるいは、発光素子上に孔版印刷、スクリーン印刷、又はマスクを介して塗布すること等により硬化性樹脂を成形させて硬化させることもできる。その他、あらかじめ板状若

しくはレンズ形状等に部分硬化又は硬化させた硬化性組成物を発光素子上に固定する方法によってもよい。更には、発光素子をリード端子やパッケージに固定するダイボンド剤として用いることもできるし、発光素子上のパッシベーション膜として用いることもできる。また、パッケージ基板として用いることもできる。

【0203】被覆部分の形状も特に限定されず種々の形状をとることができる。例えば、レンズ形状、板状、薄膜状、特開平6-244458号公報記載の形状等が挙げられる。これらの形状は硬化性組成物を成形硬化させることによって形成してもよいし、硬化性組成物を硬化した後に後加工により形成してもよい。

【0204】本発明の発光ダイオードは、種々のタイプとすることができ、例えば、ランプタイプ、SMDタイプ、チップタイプ等いずれのタイプでもよい。SMDタイプ、チップタイプのパッケージ基板としては、種々のものが用いられ、例えば、エポキシ樹脂、BTレジン、セラミック等が挙げられる。

【0205】その他、本発明の発光ダイオードには従来公知の種々の方式が適用できる。例えば、発光素子背面に光を反射又は集光する層を設ける方式、封止樹脂の黄変に対応して補色着色部を底部に形成させる方式、主発光ピークより短波長の光を吸収する薄膜を発光素子上に設ける方式、発光素子を軟質又は液状の封止材で封止した後周囲を硬質材料でモールドリングする方式、発光素子からの光を吸収してより長波長の蛍光を出す蛍光体を含む材料で発光素子を封止した後周囲をモールドリングする方式、蛍光体を含む材料をあらかじめ成形してから発光素子とともにモールドする方式、特開平6-244458号公報に記載のとおりモールドリング材を特殊形状として発光効率を高める方式、輝度むらを低減させるためにパッケージを2段階の凹部とする方式、発光ダイオードを貫通孔に挿入して固定する方式、発光素子表面に主発光波長より短い波長の光を吸収する薄膜を形成する方式、発光素子をはんだバンプ等を用いたフリップチップ接続等によってリード部材等と接続して基板方向から光を取出す方式、等を挙げることができる。

【0206】本発明の発光ダイオードは従来公知の各種の用途に用いることができる。具体的には、例えばバックライト、照明、センサー光源、車両用計器光源、信号灯、表示灯、表示装置、面状発光体の光源、ディスプレイ、装飾、各種ライト等を挙げることができる。

【0207】

【実施例】以下に、本発明の実施例及び比較例を示すが、本発明は以下によって限定されるものではない。

（合成例1）BPA-AE

1Lの3つ口フラスコに、攪拌装置、冷却管をセットした。このフラスコに、ビスフェノールA 114g、炭酸カリウム 145g、アリルブロマイド 140g、アセトン 250mLを入れ、60℃で12時間攪拌した。上澄

み液をとり、分液ロートで水酸化ナトリウム水溶液により洗浄し、その後水洗した。油層を硫酸ナトリウムで乾燥させた後、エバポレーターで溶媒を留去したところ、淡黄色の液体 126g が得られた。¹H-NMRにより、ビスフェノールAのOH基がアリルエーテル化したビスフェノールAジアリルエーテルであることがわかった。収率は82%であり純度は95%以上であった。

【0208】（合成例2）HBPA-AE

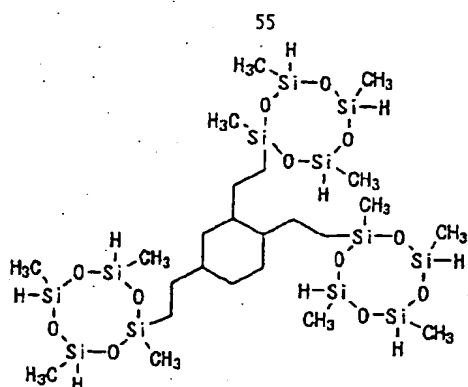
500mLの4つ口フラスコに、攪拌装置、冷却管をセットした。このフラスコに2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン（東京化成社製）6.49g、50wt%水酸化ナトリウム水溶液 243g、臭化テトラ-n-ブチルアンモニウム 3.54g、塩化アリル 20.5g、キシレン 16.0mLを入れ、窒素下で60℃で5時間、次いで70℃で4時間加熱攪拌した。分液ロートで油層を分離し、1N塩酸 50mLで1回、水 200mLで4回洗浄し、硫酸マグネシウムで脱水した。60~70℃にてエバポレーターで溶媒を留去したところ、淡黄色の液体が得られた。¹H-NMRにより、水添ビスフェノールAのOH基がアリルエーテル化した2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのジアリルエーテルであることがわかった。

【0209】（実施例1）TVCH

1Lの四つ口フラスコに、攪拌装置、冷却管、滴下漏斗をセットした。このフラスコにトルエン 190g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として3wt%含有）48mg、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン 236.2gを入れ、オイルバス中で70℃に加熱攪拌した。この溶液に1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサン（ビニル基の数：3、分子量：162、粘度：1ボイズ未満）20.0gのトルエン 10g溶液を1時間かけて滴下した。得られた溶液を70℃のオイルバス中で90分加温、攪拌した。1-エチニル-1-シクロヘキサノール 9.2mgを加えた。未反応の1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン及びトルエンを減圧留去した。¹H-NMRによりこのものは1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンのSiH基の一部が1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサンと反応したもの（部分反応物Aと称す。部分反応物Aは混合物であるが、主成分として1分子中に9個のSiH基を有する以下の化合物を含有する）であることがわかった。

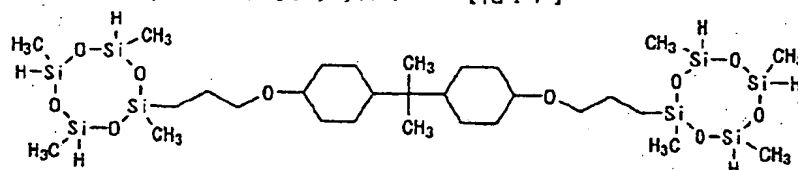
【0210】

【化46】



【0211】(実施例2) HBPAAH

200 mLの二口フラスコに、攪拌装置、冷却管、滴下漏斗をセットした。このフラスコにトルエン40.0 g、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン36.0 gを入れ、80℃のオイルバス中で加熱攪拌した。この溶液に、合成例2で製造した2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのジアリル*



【0213】(実施例3) TAICH

5 Lの二口フラスコに、攪拌装置、冷却管、滴下漏斗をセットした。このフラスコにトルエン1800 g、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン1440 gを入れ、120℃のオイルバス中で加熱攪拌した。この溶液に、トリアリルイソシアヌレート200 g、トルエン200 g及び白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3 wt %含有) 1.44 mLの混合液を50分かけて滴下した。得られた溶液をそのまま6時間加温、攪拌した。1-エチニル-1-シクロヘキサノール2.95 mgを加えた後、未反応の1, ※

* エーテル(ビニル基の数: 2、分子量: 320、粘度: 1ボイズ未満) 9.6 g、トルエン10.0 g及び白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3 wt %含有) 4.5 mLの混合液を15分かけて滴下した。得られた溶液を80℃のオイルバス中で30分加温、攪拌した。1-エチニル-1-シクロヘキサノール7.5 mgを加えた後、未反応の1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン及びトルエンを減圧留去し、生成物20.5 gを得た。¹H-NMRによりこのものは1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンのSi-H基の一部が2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのジアリルエーテルと反応したもの(部分反応物Bと称す。部分反応物Bは混合物であるが、主成分として1分子中に6個のSi-H基を有する以下の化合物を含有する)であることがわかった。

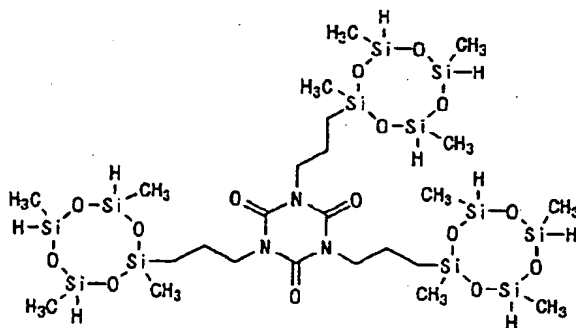
【0212】

【化47】

※ 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン及びトルエンを減圧留去し、生成物724 gを得た。¹H-NMRによりこのものは1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンのSi-H基の一部がトリアリルイソシアヌレートと反応したもの(部分反応物Cと称す。部分反応物Cは混合物であるが、主成分として1分子中に9個のSi-H基を有する以下の化合物を含有する)であることがわかった。

【0214】

【化48】

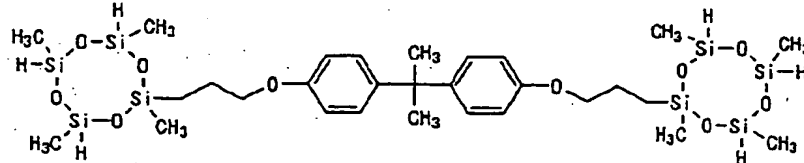


【0215】(比較例1) BPAH

1 Lの4つ口フラスコに、攪拌装置、冷却管、滴下漏斗をセットした。このフラスコにトルエン150 g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3 wt

1%含有) 15.6 mL、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン500 gを加えてオイルバス中で70℃に加温、攪拌した。合成例1で製造したビスフェノールAジアリルエーテル64 gをトルエン40 g

で希釈して滴下漏斗から滴下した。同温で60分攪拌後放冷し、ベンゾチアゾール4.74mgを添加した。未反応の1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン及びトルエンを減圧留去し、やや粘ちょうな液体を得た。¹H-NMRによりこのものは1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンのSiH基の一*

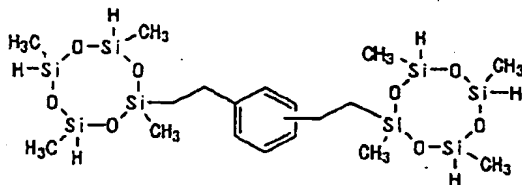


[0217] (比較例2) DVBH

5Lの二口フラスコに、攪拌装置、冷却管、滴下漏斗をセットした。このフラスコにトルエン1800g、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン1440g、及び白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として3wt%含有）125μlを入れ、オイルバス中で50℃に加熱攪拌した。この溶液に、ジビニルベンゼン（新日鐵化学社製DVB960）156g及びトルエン433gの混合液を25分かけて滴下した。得られた溶液をそのまま1時間加温、攪拌した。ベンゾチアゾール275mgを加えた後、未反応の1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン及びトルエンを減圧留去し、生成物691gを得た。¹H-NMRによりこのものは1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンのSiH基の一部がトリアリルイソシアヌレートと反応したものの（部分反応物Eと称す。部分反応物Eは混合物であるが、主成分として1分子中に6個のSiH基を有する以下の化合物を含有する）であることがわかった。

[0218]

[化50]



[0219] (比較例3) TAICDH

5Lの四口フラスコに、攪拌装置、冷却管、滴下漏斗をセットした。このフラスコにトルエン900g、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン487.8gを入れ、オイルバス中90℃で加温、攪拌した。この溶液に、トリアリルイソシアヌレート302.4g、トルエン900g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として3wt%含有）2.18mLの混合液を50分かけて滴下した。この溶液をオイルバス中110℃で4.5時間加温、攪拌した。未反応の1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン及びトルエンを減圧留去

* 部がビスフェノールAジアリルエーテルと反応したものの（部分反応物Dと称す。部分反応物Dは混合物であるが、主成分として1分子中に6個のSiH基を有する以下の化合物を含有する）であることがわかった。

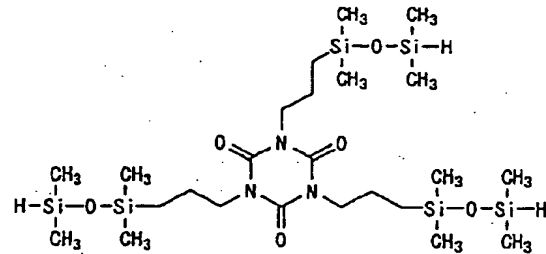
[0216]

[化49]

し、生成物702gを得た。¹H-NMRによりこのものは1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンのSiH基の一部がトリアリルイソシアヌレートと反応したものの（部分反応物Fと称す。部分反応物Fは混合物であるが、主成分として1分子中に3個のSiH基を有する以下の化合物を含有する）であることがわかった。

[0220]

[化51]



[0221] (実施例4~13) 表1に記した配合比で各成分を混合した。このものを、2枚のガラス板に3mm厚みのシリコンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し込み、60℃/6時間、70℃/1時間、80℃/1時間、120℃/1時間、150℃/1時間の要領で段階的に加熱を行い目視で均一かつほぼ無色透明の板状硬化物を得た。

[0222] (比較例4~7) AE・BPAH、TAIC・TAICDH

表1に記した配合比で各成分を混合した。このものを、2枚のガラス板に3mm厚みのシリコンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し込み、60℃/6時間、70℃/1時間、80℃/1時間、120℃/1時間、150℃/1時間の要領で段階的に加熱を行い目視で均一かつほぼ無色透明の板状硬化物を得た。

[0223] 実施例4~13、比較例4~7で作成した硬化物の各種初期物性を測定した。また、耐光性を評価するために硬化物をスガ試験機SX120型キセノンウェザーメーター（ブラックパネル温度63℃、照射2時間中降雨18分）にて110時間照射して得られた硬化物の光線透過率、黄色度を測定した。結果を表1に示し

た。

【0224】性状：3mm厚の板状サンプルにおいて23℃におけるショアD硬度が70以上のものを硬質、70未満のものを軟質と表す。

ガラス転移温度：3mm×5mm×30mmの角柱状試験片を用いて引張りモード、測定周波数10Hz、歪0.1%、静/動力比1.5、昇温側度5℃/分の条件にて測定した動的粘弾性測定（アイティー計制御社製DVA-200使用）のtanδのピーク温度により表す

*す。

光線透過率：3mm厚の板状サンプルを用いて23℃にて分光光度計（日立U-3300型分光光度計）で測定した波長470nmの光線の透過率により表す。

黄色度：3mm厚の板状サンプルを用いて23℃にて色彩計（日本電色工業社製分光式色彩計SE-2000）で測定した透過モードでの黄色度により表す。

【0225】

【表1】

(各成分の配合比は重量比)		実施例										比較例			
		4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	4	5	6	7
A成分	1,2,4-トリビニルシクロヘキサン	9.23	-	6.61	-	-	-	8.23	-	-	-	-	-	-	-
	2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのジアルキルエーテル	-	16.37	-	13.22	-	-	-	15.25	-	-	-	-	-	-
	トリアリルイソシアヌレート	-	-	-	-	8.97	-	-	-	14.99	-	-	-	4.00	4.28
	ビスフェノールAのジアルキルエーテル	-	-	-	-	-	12.96	-	-	-	10.86	14.49	16.11	-	-
B成分	部分反応物A	17.77	10.63	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	部分反応物B	-	-	20.39	13.78	18.03	19.43	-	-	-	-	-	-	-	-
	部分反応物C	-	-	-	-	-	-	18.77	11.75	12.01	16.14	-	-	-	-
	部分反応物D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12.51	-	-	-
	部分反応物E	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.89	-	-
	部分反応物F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18.04	11.12
C成分	白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として3wt%含有）	-	0.0021	-	0.0034	0.0444	-	0.0125	0.0157	0.0080	0.0538	-	-	0.0200	0.0154
他	硬化遅延剤：1-エチニル-1-シクロヘキサノール	-	0.0011	-	0.0018	0.0240	-	0.0088	0.0085	0.0043	0.0290	-	-	0.0601	0.0462
初期	室温での性状	硬質	硬質	硬質	硬質	硬質	硬質	硬質	硬質	硬質	硬質	硬質	硬質	軟質	軟質
	ガラス転移温度(℃)	69	73	78	77	126	77	107	103	149	109	72	90	36	23
	光線透過率(%)	92	92	92	92	89	89	90	91	89	89	86	89	89	86
	黄色度	1.4	1.5	1.0	1.2	2.1	2.4	4.0	1.5	1.3	2.4	3.6	3.3	2.3	3.7
照射後	光線透過率(%)	91	90	90	87	87	84	89	86	89	86	84	85	87	70
	黄色度	2.5	3.7	3.7	4.7	4.8	8.2	4.2	4.6	2.4	7.7	9.0	9.5	2.9	15.1

【0226】表1から明らかなように、本発明の硬化性組成物から作成した硬化物は比較的高いガラス転移温度を有しており高い耐熱性を有するとともに、高い光学的透明性及び高い耐光性を有する。

【0227】（実施例14）洗浄したサファイヤ基板上にMOCVD（有機金属気相成長）法により、アンドープの窒化物半導体であるn型Ga_{0.9}N層、Siドープのn型電極が形成されn型コンタクト層となるGa_{0.9}N層、アンドープの窒化物半導体であるn型Ga_{0.9}N層、次に発光層を構成するバリア層となるGa_{0.9}N層、井戸層を構成するInGa_{0.9}N層、バリア層となるGa_{0.9}N層（量子井戸構造）、発光層上にMgがドープされたp型クラッド層としてAlGa_{0.9}N層、Mgがドープされたp型コンタクト層であるGa_{0.9}N層を順次積層させる。エッチングによりサファイヤ基板上の窒化物半導体に同一面側で、pn各コンタクト層表面を露出させる。各コンタクト層上に、スパッタリング法を用いてAlを蒸着し、正負各電極をそれぞれ形成させる。出来上がった半導体ウェハーをスクライブラインを引いた後、外力により分割させ発光素子である発光素子を形成させる。表面に銀でメッキされた鉄入り銅から構成されるマウントリードのカップ底面上に、ダイボンド樹脂としてエポキシ樹脂組成物を利用

して上記発光素子をダイボンドする。これを170℃で75分加熱しエポキシ樹脂組成物を硬化させ発光素子を固定する。次に、発光素子の正負各電極と、マウントリード及びインナーリードとをAu線によりワイヤーボンディングさせ電気的導通を取る。実施例4乃至13と同様にして調整した硬化性組成物を砲弾型の型枠であるキャストリングケース内に注入させる。上記の発光素子がカップ内に配置されたマウントリード及びインナーリードの一部をキャストリングケース内に挿入し100℃1時間の初期硬化を行う。キャストリングケースから発光ダイオードを抜き出し、窒素雰囲気下において120℃1時間で硬化を行う。これにより砲弾型等のランプタイプの発光ダイオードを作成することができる。

【0228】（実施例15）実施例4乃至14に記載の方法で硬化性組成物及び発光素子を作成する。エッチングにより一対の銅箔パターンをガラスエポキシ樹脂上に形成させることによって、リード電極を持った基板を形成する。発光素子をエポキシ樹脂を用いてガラスエポキシ樹脂上にダイボンドする。発光素子の各電極と、各リード電極とをそれぞれAu線でワイヤーボンディングし電気的導通を取る。基板上にマスク兼側壁として貫通孔があいたガラスエポキシ樹脂をエポキシ樹脂により

固定配置させる。この状態で真空装置内に配置させると共に発光素子が配置されたガラスエポキシ樹脂基板上に硬化性組成物をディスペンスし、貫通孔を利用したキャビティ内に硬化性組成物を充填する。この状態で、100℃1時間、更に150℃1時間硬化させる。各発光ダイオードチップごとに分割させることでチップタイプ発光ダイオードを作成することができる。

【0229】(実施例16)実施例4乃至14に記載の方法で硬化性組成物及び発光素子を作成する。インサート成形によりPPS樹脂を用いてチップタイプ発光ダイオードのパッケージを形成させる。パッケージ内は、発光素子が配される開口部を備え、銀メッキした銅板を外部電極として配置させる。パッケージ内部で発光素子を*

*エポキシ樹脂を用いてダイボンドして固定する。導電性ワイヤーであるAu線を発光素子の各電極とパッケージに設けられた各外部電極とにそれぞれワイヤーボンディングし電氣的に接続させる。パッケージ開口部内にモールド部材として硬化性組成物を充填する。この状態で、100℃1時間、更に150℃1時間硬化させる。この様にして、チップタイプ発光ダイオードを作成することができる。

【0230】

10 【発明の効果】本発明の組成物から製造した材料は、耐熱性が高く、光学的透明性が高く、更に耐光性を有する材料である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	ターム(参考)
G 0 2 B 1/04		G 0 2 B 1/04	
G 0 2 F 1/1333	5 0 0	G 0 2 F 1/1333	5 0 0
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	N

(72)発明者 坂本 晴美
大阪府摂津市鳥飼和道1丁目8-28サニー
コート401号室
(72)発明者 横山 和紀
大阪府摂津市鳥飼西5丁目5-35-506

Fターム(参考) 2H090 JB03 JB06
4J002 AC03X BP03W CP17W CP19W
DA117 DD077 EA026 EA066
EC077 ED056 EU196 EZ007
FD14W FD206 FD207 GP00
GQ00
4J031 AA29 AA59 AB02 AC13 AD01
AE15 AF21 AF23
4J035 BA02 CA01 CA02K CA021
FB03 GA01 GA02 LB20
5F041 AA43 CA05 CA40 DA44